

高分子金属錯体ナノ結晶の創製と表面修飾効果に関する研究

著者	鈴木 龍樹
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第17341号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00121064

博士論文

高分子金属錯体ナノ結晶の創製と
表面修飾効果に関する研究

鈴木 龍樹

平成28年

目次

第1章 序論	1
1.1 ナノスケール材料	2
1.2 無機ナノ結晶	4
1.2.1 金属ナノ結晶	4
1.2.2 半導体ナノ結晶	7
1.3 有機ナノ結晶	8
1.4 ハロゲン架橋銅二核錯体ナノ結晶	10
1.5 高分子金属錯体	12
1.6 本研究の目的	13
1.7 参考文献	14
第2章 高分子金属錯体ナノ結晶の作製と光学特性評価	15
2.1 緒言	16
2.2 再沈法	17
2.3 ナノ固相反応法	20
2.4 高分子金属錯体ナノ結晶の作製	21
2.4.1 高分子金属錯体の合成	21
2.4.2 実験方法	23
2.4.3 トリフェニルホスフィン (PPh ₃) ナノ結晶の構造評価	25
2.4.4 高分子金属錯体ナノ結晶の構造評価	26
2.5 高分子金属錯体ナノ結晶のサイズ制御	32
2.5.1 濃度因子	32
2.5.2 貧溶媒に対する良溶媒の量比依存性	39
2.5.3 高分子金属錯体ナノ結晶の形成メカニズム	41
2.6 高分子金属錯体におけるナノ結晶とバルク結晶の構造比較	42
2.6.1 ビピリジン (bpy) 高分子金属錯体	43
2.6.2 ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体	45
2.7 高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性評価	54
2.8 まとめ	59
2.9 参考文献	60

第3章 金属イオンによる高分子金属錯体ナノ結晶の表面修飾	61
3.1 緒言	62
3.2 実験方法	63
3.3 ビピリジン高分子金属錯体の TEM 観察および電子線回折測定	64
3.4 ナノ結晶中における高分子金属錯体の重合度	66
3.5 プルシアンブルー (PB) ナノ結晶による表面修飾	67
3.5.1 PB ナノ結晶の作製	68
3.5.2 PB ナノ結晶による高分子金属錯体ナノ結晶の表面修飾	70
3.5.3 PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の構造評価	71
3.5.4 PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性評価	74
3.6 他の金属イオンによる表面修飾	75
3.7 まとめ	79
3.8 参考文献	80
第4章 有機分子による高分子金属錯体ナノ結晶の表面修飾	81
4.1 緒言	82
4.2 実験方法	83
4.3 アゾピリジンによる表面修飾	84
4.3.1 フェニルアゾピリジンの合成	84
4.3.2 フェニルアゾピリジンの光応答性	87
4.3.3 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の作製	88
4.3.4 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の構造評価	89
4.3.5 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶のサイズ制御	92
4.3.6 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性評価	94
4.4 ピリジニウム化による表面修飾	96
4.4.1 ビオロゲン	96
4.4.2 ヨードメタンと高分子金属錯体ナノ結晶の反応	97
4.4.3 ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の生成と反応追跡	98
4.4.4 ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の構造解析	99
4.4.5 ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性評価	102
4.4.6 ヨウ化アルキルと高分子金属錯体ナノ結晶の反応	105
4.4.7 ヨウ化アルキル部位を有するフォトクロミック分子による 高分子金属錯体ナノ結晶の機能化	108
4.5 まとめ	112
4.6 参考文献	113

—略語表—

FE: free exciton

MLCT: metal to ligand charge transfer

DFT: discrete Fourier transform

DLS: dynamic light scattering

TEM: transmission electron microscope

SNOM: scanning near field optical microscopy

STE: self-trapping exciton

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

EDS: energy dispersive X-ray spectrometry

SEM: scanning electron microscope

XRD: X-ray diffraction

DCHD: 1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne

DMSO: dimethyl sulfoxide

PB: prussian blue

dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane

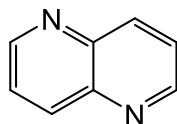
TOP: triocrylphosphine

TOPO: triocrylphosphine oxide

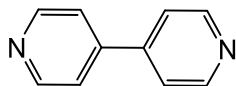
dppb: 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene

dppet: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene

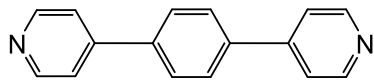
nap: 1,5-naphthyridine



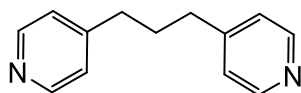
bpy: 4,4'-bipyridine



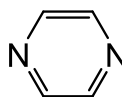
pyb: 1,4-di(4-pyridyl)benzene



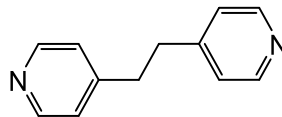
pyp: 1,3-di(4-pyridyl)propane



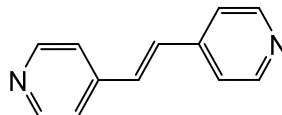
pyz: pyrazine



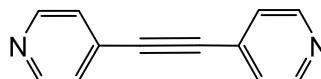
pye: 1,2-di(4-pyridyl)ethane



pyet: 1,2-di(4-pyridyl)ethylene



pya: 1,2-di(4-pyridyl)acetylene



第 1 章

序論

1.1 ナノスケール材料

ナノスケール材料はそのサイズ領域がバルクサイズの物質と原子・分子との中間に位置し、光・電子、熱物性に違いが期待されることから、長年活発な研究が行われてきた。そのサイズ効果は体積効果と表面効果により発現する。

体積効果は、構成原子数の減少により電子エネルギー準位が離散化することであり、いわゆる量子サイズ効果¹⁾ (図 1.1) に基づく。バルク結晶では、軌道が縮退して、結合性軌道で構成される価電子帯と反結合性で構成される伝導帯の 2 つのバンド構造を形成している。一方、ナノ結晶では、価電子帯と伝導体の軌道の縮退が解け離散的となるが、1 個の原子や分子の対応する準位と比較すると、バンド内のエネルギー間隔は非常に狭い。すなわち、その電子構造はバルク結晶と原子・分子の中間的なものと捉えることができる。また、伝導帯と価電子帯の間のエネルギーギャップがバルク結晶と比べ広がり、サイズに依存した吸収・発光特性が発現する。金属や半導体などの無機系ナノ結晶において、量子サイズ効果の発見から研究が始まり現在でも数多く研究されている²⁻¹²⁾。

一方で、表面効果は、結晶表面の構造や周辺環境が結晶全体にもたらす効果を指し、ナノスケール材料では微小化に伴う比表面積の増大により、表面の影響が顕著に現れる。表面の原子はエネルギーの高い不飽和結合（ダングリングボンド）を持っており、発光特性などに大きな影響を与えるため、表面を制御することは物性制御に極めて有効である。特に金属や半導体ナノ結晶において、表面改質をしてダングリングボンドを不動態化することで、分散安定性や物性を制御する研究が行われてきた⁸⁻¹²⁾。すなわち、ナノスケール材料では、サイズを制御するだけでなく表面制御も物性探索上極めて重要である。

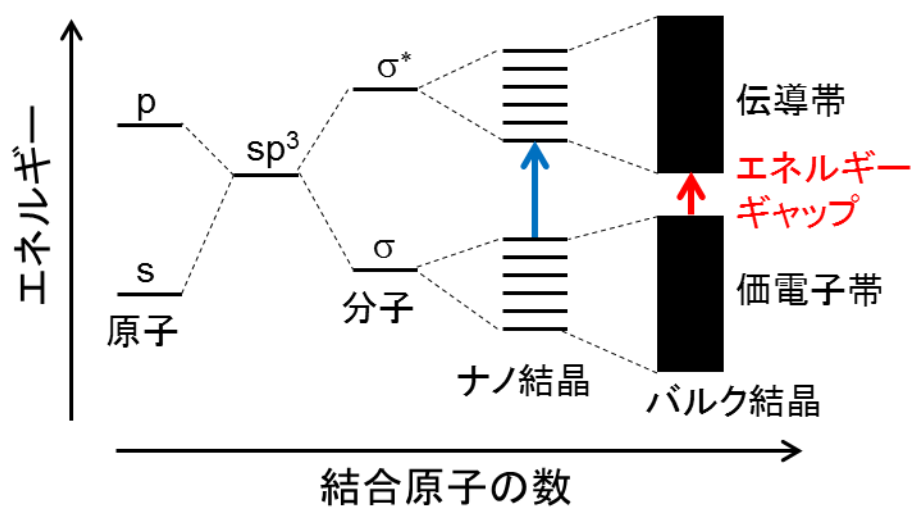


図 1.1 結合する原子の数による電子エネルギー準位の違い

1.2 無機ナノ結晶

量子サイズ効果および表面制御により機能化されたナノ材料を目指し、これまで無機ナノ結晶としては金属ナノ結晶および半導体ナノ結晶において精力的な研究がなされてきた。1.2 では金属・半導体それぞれにおいて、歴史的背景と代表的なナノ結晶について述べる。

1.2.1 金属ナノ結晶

コロイド化学は、19 世紀中期の Michael Faraday による金ゾルの実験に端を発する²⁾。Faraday は、テトラクロロ金(III)酸塩 $[\text{AuCl}_4]^-$ 溶液を還元することでコロイド状の金ナノ結晶分散液を得た。20 世紀への変わり目には R. A. Zsigmondy らが限外顕微鏡を開発したことで³⁾、ナノ結晶の調整方法が粒子サイズに与える影響に関する研究が可能となり、その結果、コロイド溶液の物理化学的研究の基礎が築かれた。

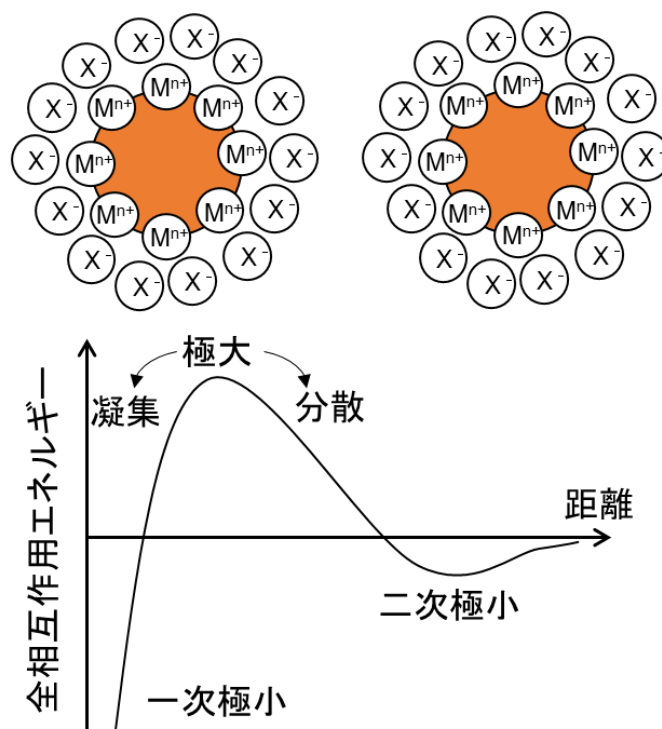
しかし、金属ナノ結晶の分散安定性を担保するためには、表面保護による安定化が必要である。短い距離にある 2 個の粒子間にはファンデルワールス力による引力が働くため、この引力に対抗する反発力が弱いと、保護を受けていない粒子同士は凝集してしまう。この粒子同士の分散・凝集を論じる理論は、提唱した研究者 4 人の名前 Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek の頭文字から DLVO 理論⁴⁾と呼ばれている。この分散を安定化させるための対抗作用には、静電的安定化と立体的安定化の 2 種類がある⁵⁾。

静電的安定化の例としては、古典的な金ゾルが挙げられる、1973 年に Frens は、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 水溶液をクエン酸ナトリウムで還元することで調整した金ゾルを報告している。吸着したクエン酸塩と塩化物イオンおよびこの陰イオンに引き寄せられる陽イオンからなる電気二重層によって、金ナノ結晶が囲まれている⁶⁾。その結果、粒子間にクーロン反発力が生じ、凝集が防がれる（静電反発相互作用）。一方、コロイド粒子間には静電反発相互作用のほかに、van der Waals 相互作用が働く。すなわち、コロイド粒子間における全相互作用エネルギーは、静電反発相互作用と van der Waals 相互作用エネルギーの和で与えられる。粒子間距離と粒子間で働く全相互作用エネルギーのポテンシャル曲線を図 1.2(a)に示す。中程度の粒子間距離に生じる小さなポテンシャル極小によってコロイド粒子の安定配置が決定される。この領域では、室温程度での粒子の熱運動で容易に拡散されるため、電気二重層に起因する静電反発力が十分に高いときは粒

子の凝集が阻止される。ただし、分散媒のイオン強度が増大すると、静電的に安定化されたゾルでも凝集することもある。

一方で、立体的安定化は、ポリマー、界面活性剤、あるいは配位子等の分子を粒子表面に吸着させて保護層を形成することで達成される（図 1.2(b)）。なかでも、ポリマーによる安定化は、高分子鎖間の斥力を利用するのが一般的である。高分子が吸着した粒子同士が接近すると、浸透圧効果と立体障害効果に基づく 2 つの機構による斥力が発生する。一つ目の浸透圧効果は、高分子鎖同士が重なり合うと、重なり合っていない場所に比べて高分子鎖濃度が高くなるので、浸透圧によって周りから溶媒が流入して粒子が引き離される。もうひとつの立体障害効果は、鎖が接近することにより、ひとつの鎖の自由体積内には他の鎖が入れず、広がった鎖が圧縮される。すなわち、排除体積効果である。圧縮された鎖は元の自由な状態に戻ろうとして粒子を引き離す。また、鎖が取り得るコンフォメーションが制約されるので、エントロピーが減少しギプス自由エネルギーが増大する。系としては不利に働くので、それを解消するとも解釈できるためエントロピー効果とも呼ばれている。

(a) 静電的安定化



(b) 立体的安定化

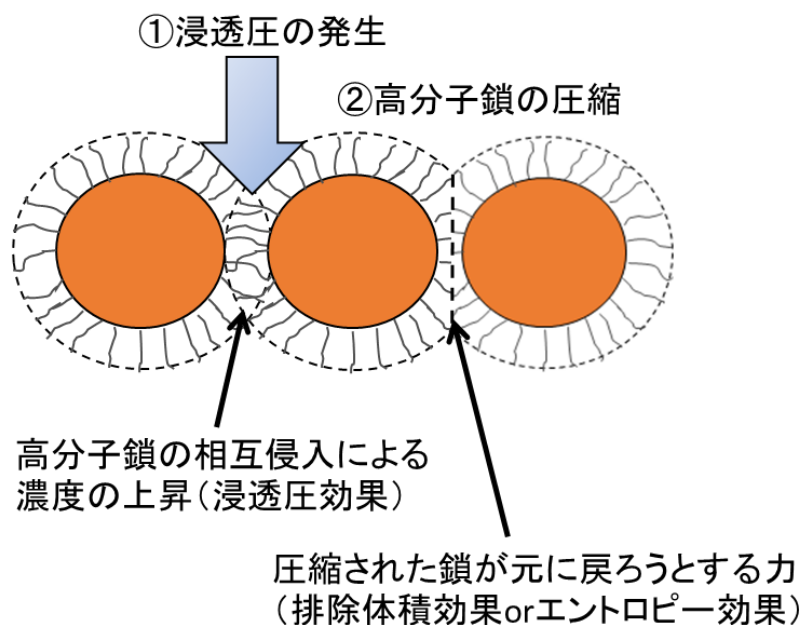


図 1.2 金属ナノ結晶の(a)静電的安定化および(b)立体的安定化

1.2.2 半導体ナノ結晶

半導体ナノ結晶の研究は、1982年にA. Hengleinらの報告から端を発する⁷⁾。Hengleinは、CdSバルクのバンドギャップ（515 nm）と比べてCdSナノ結晶の吸収スペクトルが高エネルギー側にシフトしていることを見出した。さらに、L. Brusらによって、この吸収スペクトルのシフトはナノサイズの半導体の体積内に電荷キャリア励起子が束縛されることによって生じる運動エネルギーの変化（量子サイズ効果）によることが明らかにされた¹⁾。

表面を安定化した半導体ナノ結晶が1985年頃から報告され始め^{8), 9)}、1986年にはT. Dannhauserらによって、アミン類を表面に結合させることで発光量子収率が劇的に増大することが見出された。発光に関与するバンドギャップが、化学修飾によって変化するためであると解釈されている¹⁰⁾。さらに、CdSクラスターの安定化剤としてチオールを使用する手法がHerronらによって報告された¹¹⁾。基本的には、立方晶のCdSコアの活性表面がフェニルチオ基によって共有結合で不動態化されており、フェニルチオ基による表面キャッピングはCdSコアクラスターの成長と競合すると考えられている。チオールを使った安定化は、さまざまな化合物について単一サイズのナノ結晶を作製する際に極めて有効な手段である¹²⁻¹³⁾。

半導体量子ドット研究のマイルストーンのひとつとして捉えられているTOP/TOPO法が、Murrayらによって1993年に報告された¹⁴⁾。この手法は、有機金属化学的にCdE（E = S, Se, Te）ナノ結晶を合成する手法であり、ジメチルカドミウムなどの有機金属試薬を、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド（TOPO）とトリ-*n*-オクチルホスフィン（TOP）の加熱した配位性溶媒に注入して行う加熱分解に基づいている。この配位性溶媒は、溶媒とキャッピング剤の両方の役割を果たす。核生成が時間的に核の成長と分離されることで、ナノ結晶の成長が制御可能となる。TOP/TOPO法は、汎用性、再現性の高さおよび得られる粒子の結晶性と均一性が高いことから、現在でも広く使われている。また、この方法で得られるナノ粒子は、表面のダングリングボンドをTOPO分子が不動態化することで、従来法と比べて優れた光安定性および高い発光量子収率を持つ。

1.3 有機ナノ結晶

一般的に有機分子は熱的に不安定であり、無機系ナノ材料の作製に用いられる高温加熱を必要とする手法は適用できないことから、一部の気相蒸着法¹⁵⁾を除いて有機ナノ結晶の研究例は少なかった。しかし、有機ナノ結晶の作製手法として、再沈法¹⁶⁾や液中レーザーアブレーション法¹⁷⁾などが開発されたことにより、有機ナノ結晶の物性評価に関する研究が盛んに進められ、有機ナノ結晶に特有のサイズ効果が見出されている¹⁸⁻²¹⁾。

有機ナノ結晶の物性における最大の特徴は、サイズ効果が発現する粒径が無機・半導体ナノ粒子より一桁以上大きいことである。無機・半導体ナノ粒子では、電子（励起子）のド・ブロイ波長以下の粒径（概ね、粒径 10 nm 以下）で量子サイズ効果が発現する¹⁾。そのため、有機ナノ結晶におけるサイズ効果は量子サイズ効果とは異なる現象として理解されている。これまで、ポリジアセチレン誘導体 Poly(DCHD) のナノ結晶において、励起子吸収位置の結晶サイズ効果が詳細に調べられ¹⁸⁾、『結晶格子の熱的ソフト化』と呼ばれる格子振動の観点から議論されている¹⁹⁾。

さらに、ペリレンナノ結晶では蛍光スペクトルの結晶サイズ依存性について議論されている²⁰⁾。図 1.3 は走査型近接場分光顕微鏡 (SNOM) で測定した蛍光スペクトルである。SNOM 測定では、基板上に展開した個々のペリレンナノ結晶のサイズと発光スペクトルを計測することが可能である。自由励起子準位からの発光位置 (λ_{FE}) は結晶サイズの影響をほとんど受けないのに対して、結晶格子の歪みを伴って局在化した励起子（自己束縛励起子）準位からの発光位置 (λ_{STE}) はサイズの減少と共に短波長シフトした。この現象は、サイズ減少に伴う結晶格子の熱的ソフト化が原因と考えられ、格子歪みの増大による自己束縛励起子準位の不安定化の結果として説明される (図 1.4)。

このように、これまでの有機ナノ結晶のサイズ効果は、結晶格子の性質や分子間相互作用など体積効果の観点から議論されてきた。しかし、無機系ナノ結晶における化学結合に基づく表面修飾とは異なり、有機結晶と表面修飾剤との相互作用は、主に静電引力と分子間力に基づいており、表面修飾剤の配列や有機ナノ結晶の物性に及ぼす効果は依然として解明されていない。

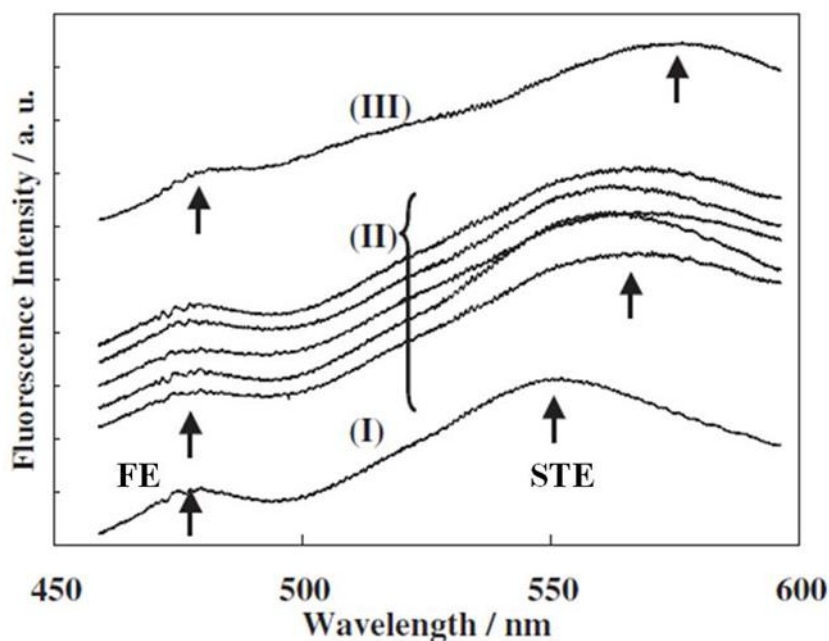


図 1.3 SNOM による単一ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトル

結晶サイズ：(I) 390 nm, (II) 550 nm, (III) 630 nm

FE: 自由励起子準位からの発光, STE: 自己束縛励起子準位からの発光

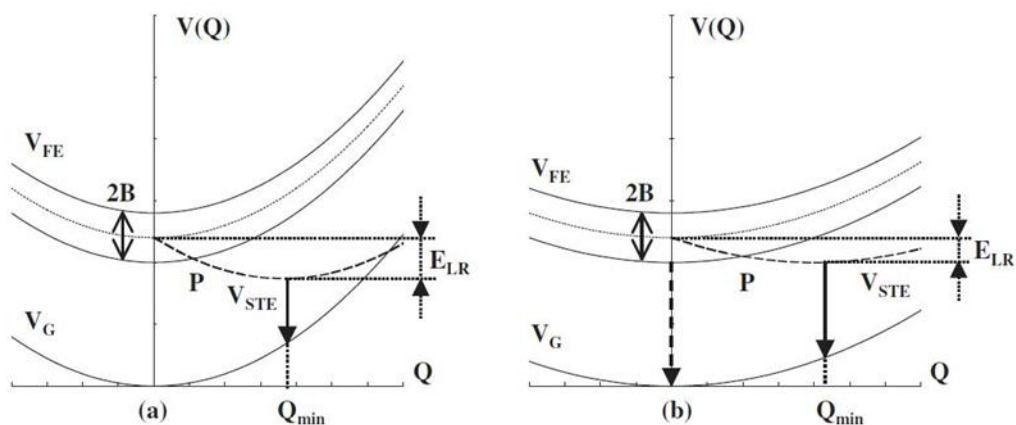


図 1.4 ペリレン結晶の断熱ポテンシャルの模式図：

(a) バルク結晶と(b) ナノ結晶

V_G , V_{FE} , V_{STE} ：基底準位 (G), 自由励起子準位 (FE) および
自己束縛励起子準位のポテンシャル曲線

E_{LR} ：結晶格子緩和エネルギー, P：最安定な V_{FE} と V_{STE} の交点

1.4 ハロゲン架橋銅二核錯体ナノ結晶

有機物と無機物が分子レベルでハイブリッドしている金属錯体はその特異な光・電子、磁性等の物性からナノ材料への展開が期待されている。しかし、安定性の低い化合物が多く、また、安定性の高いものは難溶性であることが多いことから、ナノ材料研究への展開例は多くない。

これまでに、難溶性のハロゲン架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)²²⁾を対象として、『ナノ固相反応法』と呼ぶ再沈法の温和な作製条件を生かした新たな作製プロセスを開発し、ナノ結晶化に成功している²³⁾ (図 1.5)。『ナノ固相反応法』は、あらかじめ再沈法により作製した配位子ナノ結晶にハロゲン化銅溶液を滴下するだけで金属錯体ナノ結晶が得られる非常に簡便な手法である(第二章で詳細を記述)。さらに、ハロゲン架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)は、バルク結晶中において、特に銅への配位架橋構造(四面体構造)が歪むことで、溶液状態とは異なる電子状態を示し、発光特性が変化する。一方で、『ナノ固相反応法』により得られたナノ結晶の蛍光極大波長は、室温においてバルク結晶よりも長波長シフトした(図 1.6)。この挙動は、配位架橋構造がバルク結晶よりも安定な立体配座に起因するものと考察している。

これまでの有機ナノ結晶は構造が硬直な分子を対象とすることが多く、立体配座の変化に着目した例は少なかった。そのため、有機ナノ結晶のサイズ効果は、結晶格子の性質や分子間相互作用の観点から議論されてきた。しかし、多くの有機物は結合の回転に起因する自由度によって、様々な立体配座を取り得る。加えて、立体配座や結晶構造の安定性は分子の電子状態や置かれた環境に大きく依存することから、有機ナノ結晶・ナノ粒子のサイズ効果を一般化して考える上で、環境や立体配座を考慮することは極めて重要である。ハロゲン架橋銅二核錯体ナノ結晶を通して、ナノ結晶における錯体分子の立体配座や電子状態にサイズ依存性が見出された²²⁾。

しかし、このハロゲン架橋銅二核錯体ナノ結晶の表面にも明確な反応活性点は見出せず、化学結合に基づく表面修飾は達成していない。

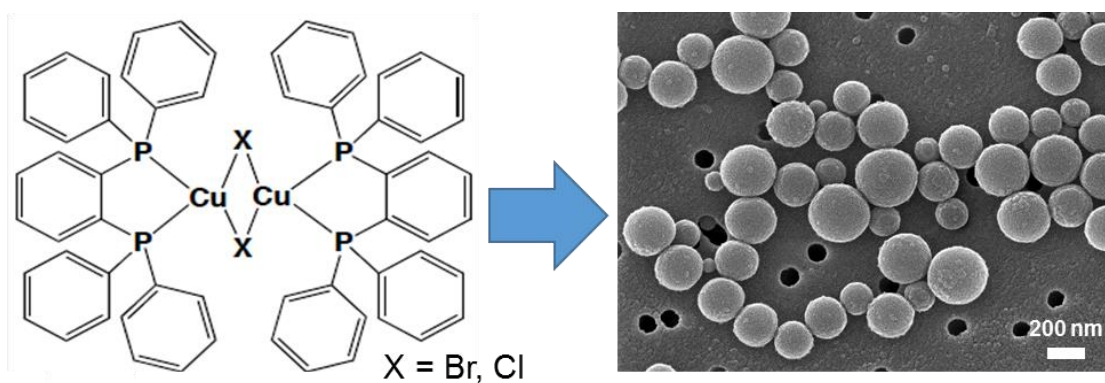


図 1.5 ハロゲン架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)のナノ結晶化

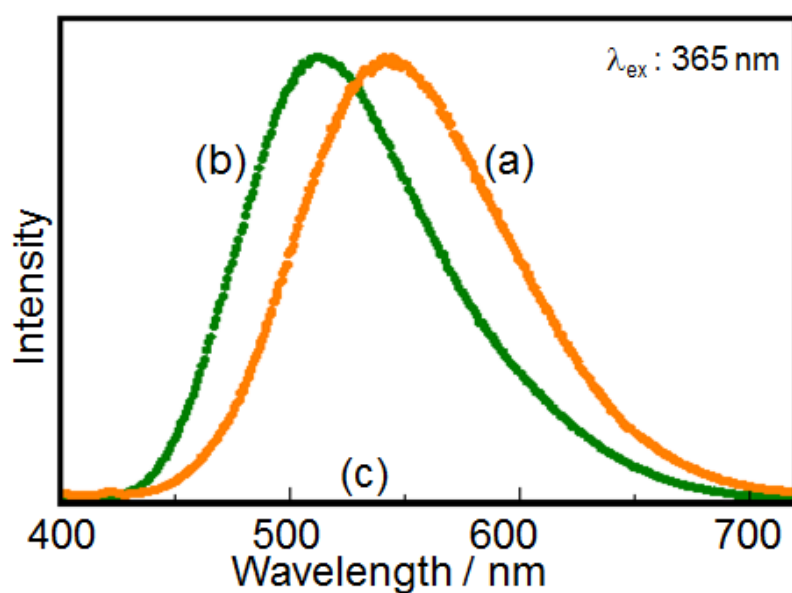


図 1.6 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ の(a) ナノ結晶分散液と(b) バルク結晶, および(c) dppb ナノ粒子分散液の蛍光スペクトル

1.5 高分子金属錯体

本研究で扱う高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ (L = ビピリジン誘導体, X = ハロゲン)²⁴⁾は, 結晶中で金属錯体ユニットが一次元主鎖状に伸長した金属錯体のひとつである (図 1.7)。すなわち, 高分子金属錯体の結晶表面に配位不飽和な中心金属または配位子分子が露出するため, 表面に露出した化学種を認識した精緻な表面修飾が期待できる。また, この高分子金属錯体は銅の d^{10} 軌道とビピリジン配位子の π^* 軌道との MLCT 遷移状態に由来する固体発光を示す。すなわち, ビピリジン配位子の π^* 軌道に発光エネルギーが依存するため, ビピリジン配位子の構造に依存して発光波長が変化する (図 1.8)。

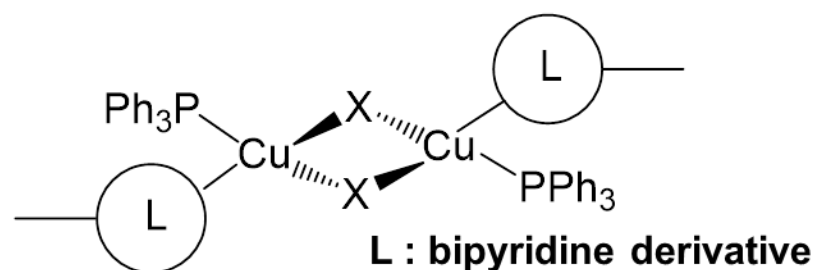


図 1.7 高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ の化学構造

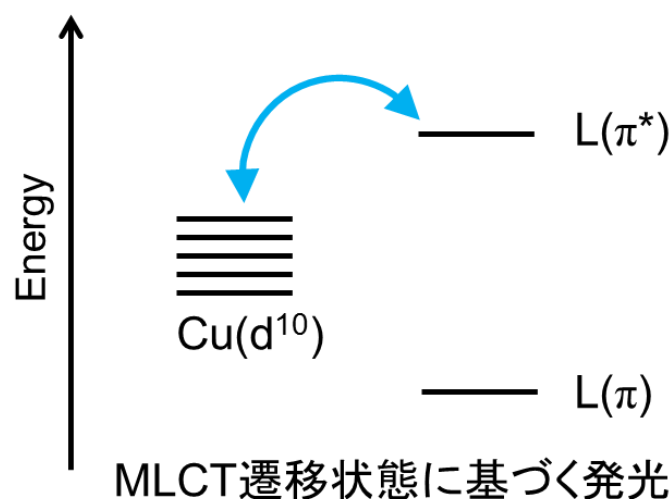


図 1.8 高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ の発光機構

1.6 本研究の目的

1.5 で述べたように、金属錯体ユニットが一次元主鎖状に伸長した高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ では、その結晶表面に配位不飽和な中心金属または配位子分子が露出している。このことは結晶面に明確な反応活性点を持たない従来の有機結晶とは対照的であり、高分子金属錯体結晶には精緻な表面修飾に基づいた新たな物性探索・制御が期待される。一方、表面効果を効率的に発現させるには比表面積の増大が重要であり、ナノ結晶化は有効な手段となり得る。さらに、ナノ結晶化による表面効果だけでなく、1.4 のように結晶内での立体配座変化など特有な体積効果による物性変化も期待できる。しかし、金属錯体のナノ結晶化は難溶性により困難であることが多く、金属錯体ナノ結晶に関する研究は有機・高分子系ナノ結晶に比べて圧倒的に立ち遅れている。

以上より本研究では、まず、『ナノ固相反応法』を駆使して高分子金属錯体ナノ結晶を作製し、その構造解析および光学特性評価からナノ結晶化の効果を探求する。また、得られた高分子金属錯体ナノ結晶を表面解析した上で、表面修飾が光学特性に及ぼす影響を解明することを目的とした。

1.7 参考文献

- 1) L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79**, 5566 (1983).
- 2) M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **147**, 145 (1857).
- 3) R. Zsigmondy, *Collids and the Ultra microscope*; Wiley, New York (1909).
- 4) E. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1948).
- 5) M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon and D. V. Talapin, *Nat. Mater.*, **15**, 141 (2016).
- 6) G. Frens, *Nature*, **241**, 20 (1973).
- 7) M. A. Fox, B. Lindig and C. C. Chem, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5828 (1982).
- 8) A. J. Nozik, F. Williams, M. T. Nenadovic, T. Rajh and O. I. Micic, *J. Phys. Chem.*, **89**, 397 (1985).
- 9) C. H. Fischer, H. Weller, A. Fojtic, C. Lume-Pereira, E. Janata and A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 46 (1986).
- 10) T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten and G. Mclendon, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6074 (1986).
- 11) N. Herron, Y. Wang and H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2278 (1990).
- 12) A. Henglein, A. Holzwarth and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8700 (1992).
- 13) M. Suda, N. Kameyama, M. Suzuki, N. Kawamura and Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 160 (2008).
- 14) C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
- 15) 豊玉英樹, *機能材料*, **6**, 44 (1987).
- 16) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132 (1992).
- 17) Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2135 (2002).
- 18) V. V. Volkov, T. Asahi, H. Masuhara, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa and H. Nakanishi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7674 (2004).
- 19) H. Oikawa, H. Kasai and H. Nakanishi, *THE CHEMICAL TIMES*, **195**, 3 (2005).
- 20) H. Oikawa, T. Mitsui, T. Onodera, H. Kasai, H. Nakanishi and T. Sekiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L111 (2003).
- 21) S. Takahashi, H. Miura, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa and H. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10944 (2002).
- 22) A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, *Inorg. Chem.*, **46**, 1992 (2007).
- 23) R. Suzuki, T. Onodera, H. Kasai and H. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 06JH03 (2014).
- 24) H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **44**, 9667 (2005).

第2章

高分子金属錯体ナノ結晶の作製と光学特性評価

2.1 緒言

本研究で対象とする高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ (L = ビピリジン誘導体, $\text{X} = \text{Br, I}$)は銅の d 軌道とビピリジン配位子の π^* 軌道との MLCT 遷移状態に由来する固体発光を示す。すなわち、発光エネルギーは L の π^* 軌道レベルに依存するため、ナノ結晶化によるビピリジン配位子のコンフォメーションや配位子周りの環境が変化することで発光波長の変化が期待できる。

そこで本章では、難溶性の有機金属錯体をナノ結晶化する手法『ナノ固相反応法』を応用して高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ ナノ結晶を作製し、その構造と光学特性を評価することで、ナノ結晶化が結晶構造や配位子分子のコンフォメーション変化に与える影響と光学特性の相関を明らかにした。

2.2 再沈法

まず、『ナノ固相反応法』の基盤技術である再沈法¹⁾について述べる。再沈法とは、溶媒への溶解度の違いによって対象化合物を析出・再沈澱させる手法で、ナノサイズからサブマイクロサイズまでの有機ナノ結晶・ナノ粒子を得ることができる。具体的な実験操作としては、対象化合物の溶液を、激しく攪拌した貧溶媒中へマイクロシリンジ等を用いて一気に注入する（図 2.1）。このとき、溶液の溶媒（良溶媒）は貧溶媒に無限希釈可能なことが必要条件である。溶液の注入後、良溶媒と貧溶媒は相互拡散して混合し、貧溶媒に溶解しない対象化合物は再沈澱・析出する。

再沈法によるナノ結晶の生成機構には、ジアセチレンのように再沈澱操作直後に生成する微小液滴からナノ結晶が生成する機構²⁾と、ペリレンのように臨界核より小さいクラスター状態（過飽和状態）を経て、核発生・結晶成長し、ナノ結晶が生成する機構³⁾が報告されている（図 2.2）。

以上のように生成機構が明らかになったことで、サイズ・形状・結晶多形などの制御因子として、良溶媒と貧溶媒の組み合わせや注入溶液の濃度、貧溶媒の温度などが実験的にも見出されている⁴⁾。一方、再沈法によるナノ結晶の作製において、生成時間が長く、多分散なナノ結晶が得られる場合がある。このような課題に対して、マイクロ波照射法が提案されている⁵⁾。再沈直後の過飽和状態にマイクロ波を照射することで、系が急激に加熱されて良溶媒が留去されるとともに、過飽和状態が壊れ、急速にナノ結晶化が進行することで均一サイズのナノ結晶が生成する。

以上のように、再沈法は実験操作が非常に簡便で、作製条件も穏和であることから、熱的に不安定な有機物にも適応可能である。

再沈法における制御因子

- 注入する溶液の種類/量/濃度
- 注入速度/注入圧力/針径
- 貧溶媒の種類/量/温度/攪拌条件
- 界面活性剤の添加など

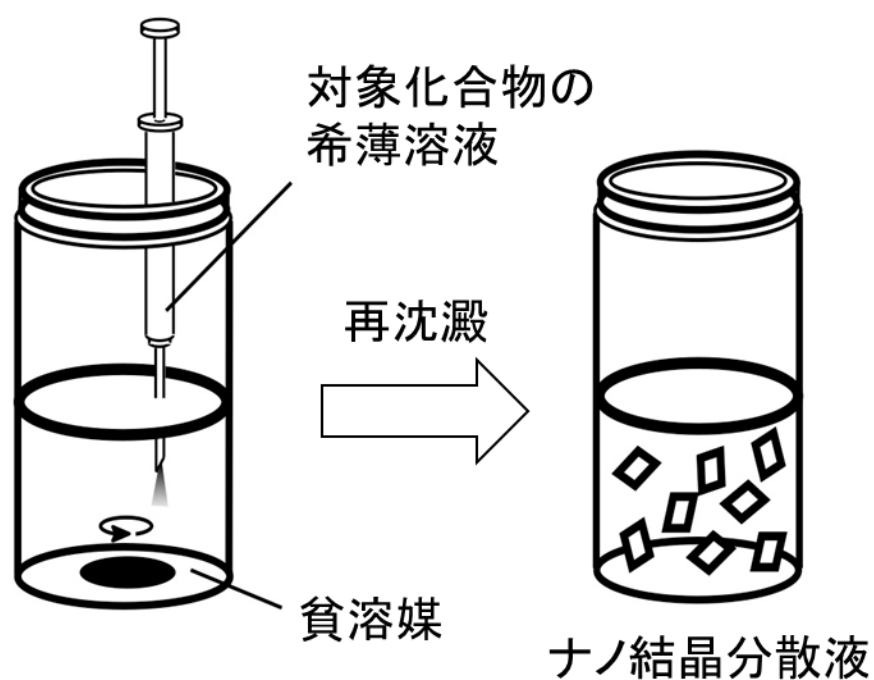


図 2.1 再沈法による有機ナノ結晶の作製

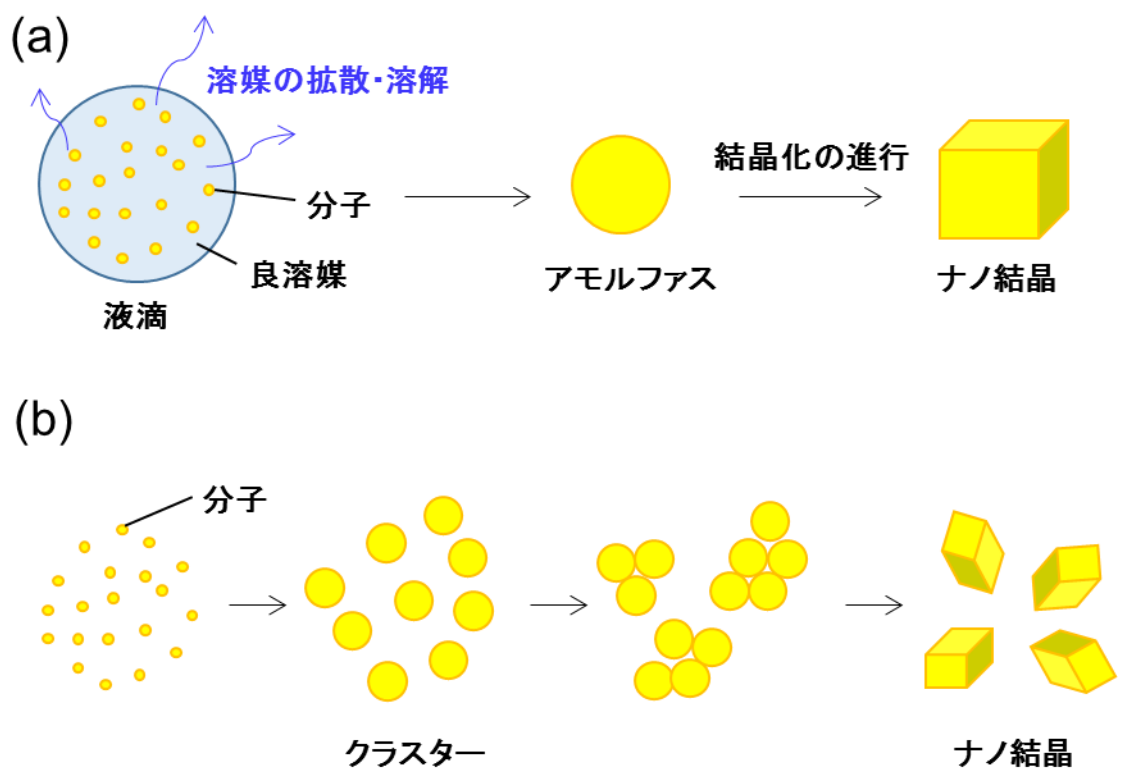
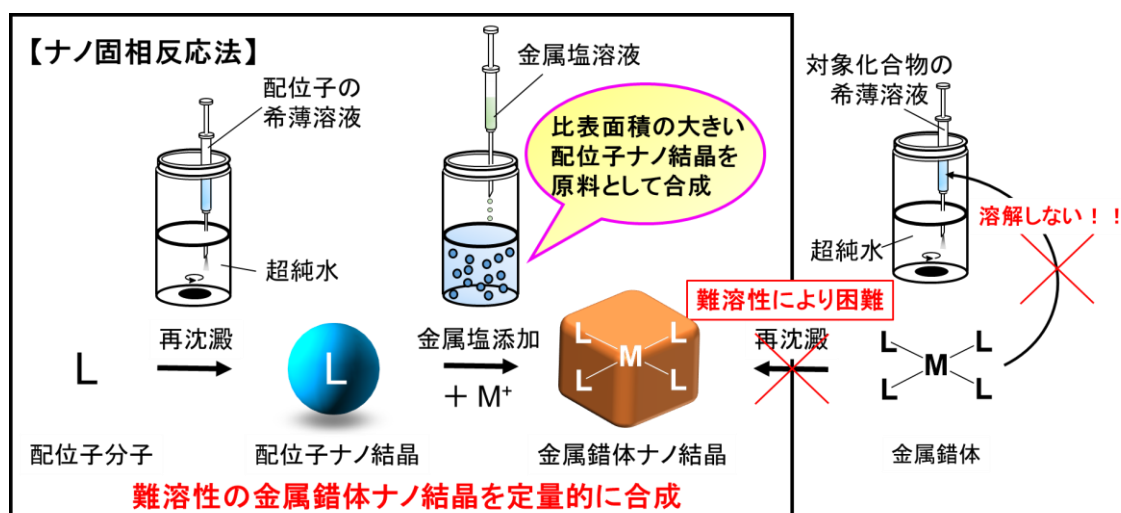


図 2.2 再沈法における有機ナノ結晶の生成機構
(a) 液滴モデルと(b) クラスターモデル

2.3 ナノ固相反応法

ナノ固相反応法は、比表面積の大きい配位子ナノ結晶を出発原料として錯体をナノ結晶として合成する手法である（図 2.3）。すなわち、予め「再沈法」¹⁾により配位子分子をナノ結晶化した後、その分散液に金属塩を加えることで、錯体の生成とナノ結晶化を同時に可能にする。最大の特徴は、これまでは困難とされた難溶性錯体のナノ結晶を定量的にワンポットで作製できることにある。

これまでに、銅-ハロゲン架橋ユニット $\{Cu_2(\mu-X)_2\}$ を有する金属錯体群のナノ結晶化に有効であることがわかっており、1.4 で述べたハロゲン架橋銅二核錯体 $[Cu(\mu-X)dppb]_2$ ($X = Br, Cl$)や dppb 類縁体を配位子とする金属錯体 $[Cu(\mu-I)L]_2$ ($L = dppe, dppet$)のナノ結晶化に成功している^{6,7)}。



【ナノ結晶化に成功したハロゲン架橋銅二核錯体】

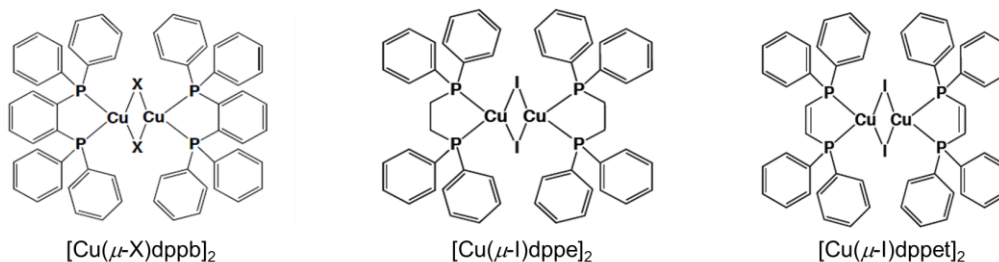


図 2.3 ナノ固相反応法の概念図および
ナノ固相反応法によりナノ結晶化したハロゲン架橋銅二核錯体

2.4 高分子金属錯体ナノ結晶の作製

2.4.1 高分子金属錯体の合成

(i) バルク結晶

高分子金属錯体のバルク結晶は文献⁹⁾を参考にして以下のように合成した。トリフェニルホスフィン (2.6 mg, 0.1 mmol) 及び臭化銅 (0.7 mg, 0.05 mmol) を 10 mL の有機溶媒に溶かし混合溶液とした後、ビピリジン誘導体 (0.1 mmol) を加え溶液とした。数日室温化で静置すると溶液中に固体が発生した。特に、ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体において DMSO 中で合成すると良好な単結晶が得られた。

(ii) ナノ結晶

ハロゲン架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-X}')\text{L}']_2$ ($\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ($\text{L}' =$ 二配位性キレート配位子)は配位子が一種類であるため、有機配位子 L をナノ結晶化し、金属塩を加えることで錯体ナノ結晶が得られた。しかし、本研究で対象とした高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ ($\text{L} =$ ビピリジン誘導体, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (図 2.4(a)) は有機配位子を 2 種類 (PPh_3 およびビピリジン誘導体) 有しており、ナノ固相反応法におけるナノ結晶化条件を検討・最適化する必要があった。

貧溶媒を水とした時、トリフェニルホスフィン (PPh_3) は再沈法によりナノ結晶化が可能である。一方で、ビピリジン誘導体 (L) は水に溶解するものが多いため、予めビピリジン誘導体水溶液を PPh_3 の貧溶媒として PPh_3 ナノ結晶を作製した。その後、ハロゲン化銅 (CuX) アセトニトリル溶液を滴下することで高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ の作製を検討した。

図 2.4(b)にスキームを示す。初めに PPh_3 アセトン溶液 (200 μL) を激しく攪拌したビピリジン誘導体水溶液 (10 mL) 中にマイクロシリンジを用いて一気に注入することで、 PPh_3 ナノ結晶分散液を作製した。次に、ハロゲン化銅 CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) アセトニトリル溶液 (200 μL) を PPh_3 ナノ結晶分散液にマイクロシリンジを用いて滴下し、2 時間静置することで高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ を得た。どの高分子金属錯体も収率 90%以上で得られた。

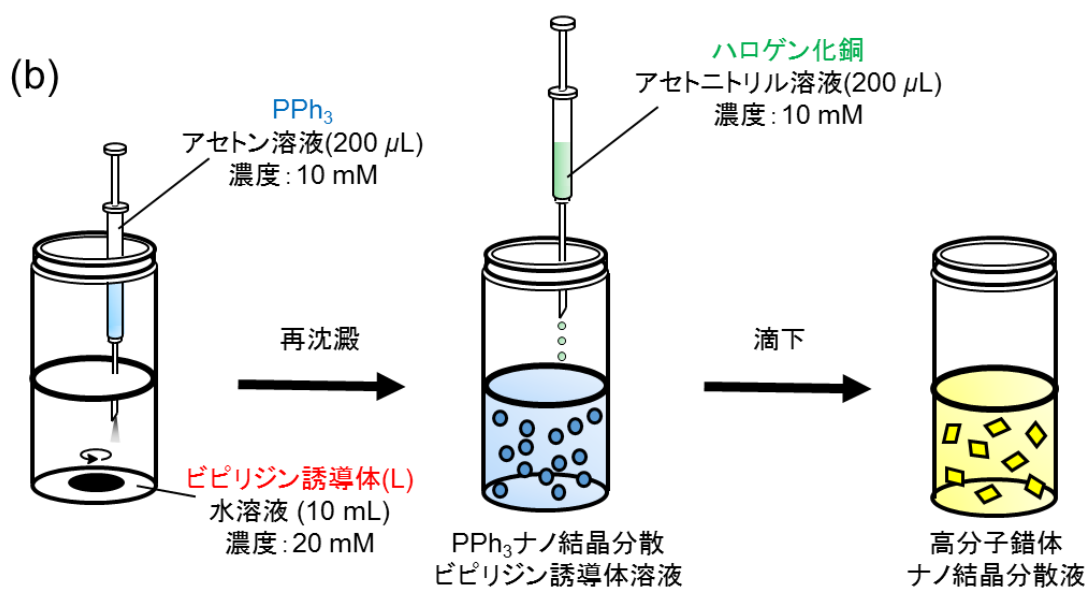
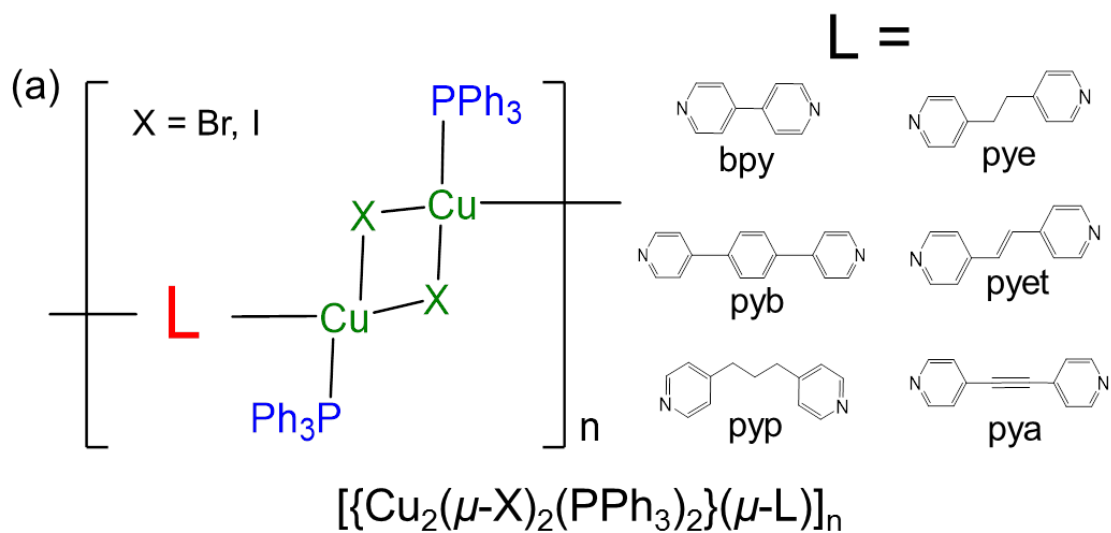


図 2.4 (a)高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ ($\text{L} =$ ビピリジン誘導体, $\text{X} = \text{Br, I}$)の化学構造と(b)ナノ固相反応法による高分子金属錯体ナノ結晶の作製

2.4.2 実験方法

・動的光散乱（DLS）測定および Zeta 電位測定

粒径の測定には粒子径・ゼータ電位測定装置（Malvern, Zetasizer Nano-ZS）を用いた。ナノ粒子の粒径には Z-average で採用した。測定は He-Ne レーザー（3.0 mW, 633 nm）を用いて行った。なお、測定温度は 25°C とした。

・走査型電子顕微鏡（SEM）観察

走査型電子顕微鏡（日本電子データム株式会社（JEOL）, JSM-6700F）を用いて行った。観察用サンプルは、得られたナノ粒子水分散液をミリポアフィルター（Millipore 社, Type VMTP, 孔径 0.05 μm ）で減圧濾過したものを、SEM 観察用試料台に SEM 用導電性カーボンテープで固定することで作製し、デシケータ内で真空乾燥した。その後、ファインコータ（JEOL, JFC-1200）により、チャンバ内圧力 10 Pa, スパッタリング電流 20 mA の条件下で白金を 30 秒間スパッタした。SEM 観察条件は、加速電圧 15 kV, エミッション電流 10 μA とした。

・粉末法 X 線回折（XRD）測定

X 線回折装置（Bruker, D8 ADVANCE）を用いて行った。測定試料は、ナノ粒子水分散液をミリポアフィルター（Millipore 社, Type JVWP, 孔径 0.1 μm ）を用いて濾過して回収した。測定には、加速電圧 40 kV, 電流 400 mA の条件で発生させた $\text{CuK}\alpha$ 線（1.5418 \AA ）を用い、検出器は一次元高速検出器（VANTEC-1）を用いた。

・発光スペクトル

蛍光分光光度計（日立, F-2500）を用いて、分散液状態および粉末状態のサンプルについて測定を行った。励起光源は 150 W キセノンランプで、励起波長は通常 365 nm とした。測定条件はスキャンスピード 240 nm/min, 励起側スリット 5.0 nm, 蛍光側スリット 5.0 nm, ホトマル電圧 420 V, レスポンス 0.1 s で行った。

- ・単結晶 X 線結晶構造解析

[反射強度の測定]

反射強度の測定はリガク RAXIS-RAPID X 線回折装置を用いて行った。X 線の線源としてとしてグラファイトで単色化した MoK α 線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用いた。振動角度 $\omega = 220^\circ$ に相当する 44 枚の写真を 2 つの異なったゴニオメータ設定で露光時間 100 sec/° で撮影し、 $3.5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ の範囲で反射強度データを得た。格子定数は全反射を用いて最小二乗法により決定した。測定温度は 150 K で、吸収補正は結晶外形を測定し、数値的吸収補正法によって行った。

[構造解析]

測定した 16303 反射のうち、独立な 6050 反射を用いて構造解析を行った。消滅測により空間群は $P\bar{1}$ と決定した。初期構造の決定は重原子法 (DIRDIF-99) によって行った。さらに SHELXL-97 による完全マトリックス最小二乗法およびフーリエ合成を繰り返し、水素以外のすべての原子について異方性温度因子を用いて精密化した。水素原子は炭素—水素結合距離をメチル基 0.98 \AA 、フェニル基 0.95 \AA とし、理想的な位置に計算によって発生させ精密化した。

- ・ DFT 計算

- ・ Simulation soft : Spartan'14

- ・ Condition : Equilibrium Geometry at Ground State with Density Functional B3LYP
6-31G* in Vacuum

- ・ Total Charge: Neutral

2.4.3 トリフェニルホスフィン (PPh_3) ナノ結晶の構造評価

図 2.5 にトリフェニルホスフィン (PPh_3) ナノ結晶の SEM 像を示す。再沈澱直後は 50 nm 程度のナノ結晶が得られた。しかし、 PPh_3 ナノ結晶は時間が経つにつれ、分散液中で粒径が大きくなり、60 分後には sub- μm 程度の粒子となった。DLS 測定からも時間が経つにつれ、粒子サイズが大きくなることを確認した (表 2.1)。その後、一日程度で PPh_3 ナノ結晶は凝集・沈澱し、分散安定性はあまり良くないと言える。

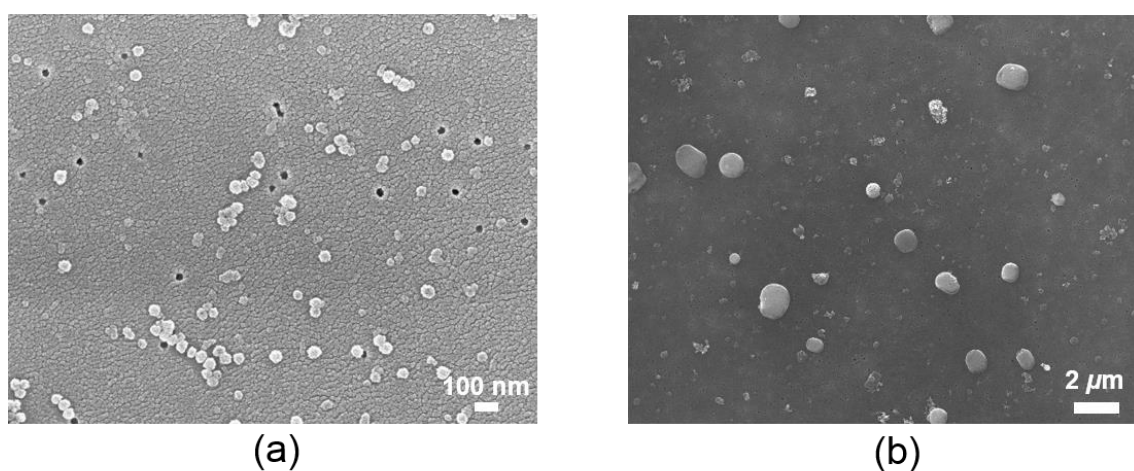


図 2.5 (a)作製直後と(b)60 分後の PPh_3 ナノ結晶の SEM 像

表 2.1 PPh_3 ナノ結晶の粒径サイズの経時変化 (DLS 測定)

	Average Size
1 分後	230 nm
10 分後	260 nm
20 分後	260 nm
30 分後	280 nm
40 分後	300 nm
60 分後	330 nm

2.4.4 高分子金属錯体ナノ結晶の構造評価

高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ ナノ結晶は、二官能性の窒素配位子を変えることで、それぞれ作製した。

(i) ピラジン(pyz)錯体およびナフチリジン(nap)高分子金属錯体

窒素配位子としてピラジン, および 1,5-ナフチリジンを用いてナノ固相反応を行ったが、発光体を得ることが出来なかった。つまり、目的の錯体が形成していない可能性が高く、 PPh_3 の嵩高い置換基等により錯体の窒素配位子周りの構造が込み合うことで、錯形成が困難であると考えられる。

(ii) ビピリジン(bpy)高分子金属錯体

(i)を踏まえて、分子長が長い 4,4'-ビピリジン (bpy) を用いて高分子金属錯体ナノ結晶の作製を試みた。図 2.6 にビピリジン高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)ナノ結晶の SEM 像を示す。再沈法によって得られた PPh_3 ナノ結晶が球形粒子であるのに対し、ナノ固相反応後には、臭素 ($\text{X} = \text{Br}$) 架橋の錯体が一辺 200 nm 程度の菱形板状結晶を与え、ヨウ素 ($\text{X} = \text{I}$) 架橋の錯体では長軸が 100 nm 程度の直方体結晶が得られた。

表 2.2 にビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の粒径 (DLS) とゼータ電位を示す。臭素 ($\text{X} = \text{Br}$) 架橋, ヨウ素 ($\text{X} = \text{I}$) 架橋のどちらの錯体ナノ結晶も, SEM 観察と DLS 測定による粒径がほぼ一致し, ゼータ電位もその絶対値が大きいことから, 分散液中でもナノ結晶が安定して生成しており, 実際に 1 週間程度は良好に分散することがわかった。

図 2.7 に粉末法 XRD の測定結果を示す。 PPh_3 ナノ結晶は結晶性であったが, 既知の結晶構造⁸⁾とは異なるパターンが得られた。一方, ナノ固相反応後のナノ結晶はバルク結晶の回折パターンと一致し, 結晶構造が既知の臭素 ($\text{X} = \text{Br}$) 架橋錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ では結晶構造が同定された。さらに, ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の回折パターンに PPh_3 の回折ピークが観測されなかったことは, ナノ固相反応法において定量的に反応が進行したことを支持する。

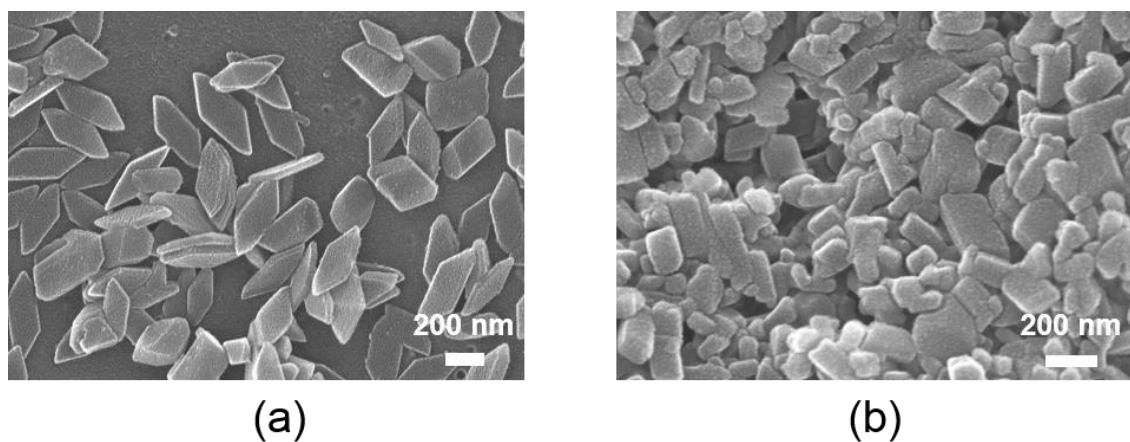


図 2.6 ビピリジン高分子金属錯体
 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ ナノ結晶の SEM 像 (a) $\text{X} = \text{Br}$, (b) $\text{X} = \text{I}$

表 2.2 ビピリジン高分子金属錯体
 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) ナノ結晶の粒径 (DLS) とゼータ電位

	Average size	Zeta potential
$[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$	230 nm	+40 mV
$[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$	190 nm	+40 mV

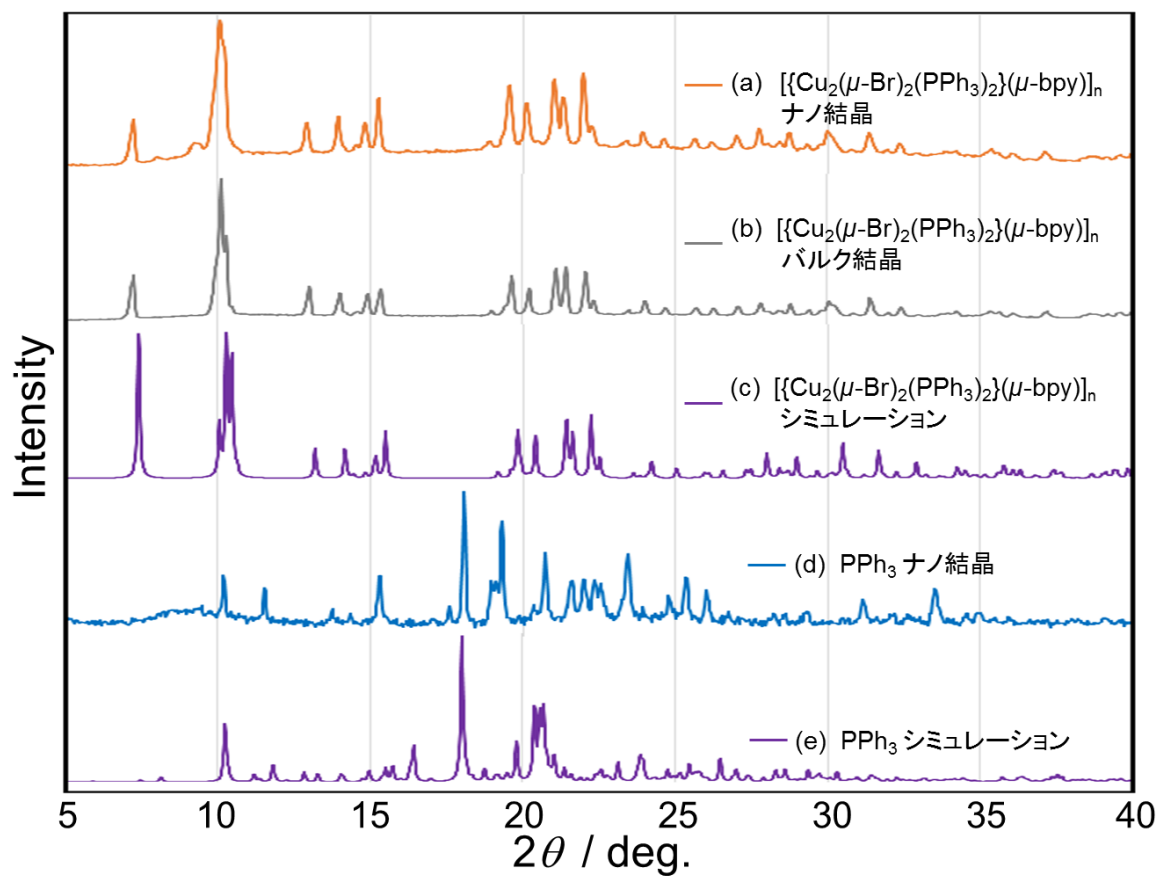


図 2.7 粉末法 XRD パターン:

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2](\mu\text{-bpy})_n$ の(a)ナノ結晶, (b)バルク結晶および
(c)シミュレーション, PPh_3 の(d)ナノ結晶および(e)シミュレーション

(iii) ビピリジン誘導体を有する高分子金属錯体

ビピリジン (bpy) よりも更に分子長が長いビピリジン誘導体を用いて、ナノ固相反応法による錯体合成を行った。図 2.8 に異なるビピリジン誘導体を配位子とする高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像を示す。また、図 2.9 に得られた高分子金属錯体ナノ結晶の粉末法 XRD パターンを示す。

それぞれの有機金属錯体において、ヨウ素架橋 ($X = I$) の高分子金属錯体は、臭素架橋 ($X = Br$) の錯体に比べ分散安定性が悪く、SEM 像でも凝集・融合したナノ結晶粒子が確認された。

臭素架橋の高分子金属錯体ナノ結晶において、ビピリジン誘導体を変えることで形状の異なる高分子金属錯体ナノ結晶が得られた。ビピリジン誘導体の 2 つのピリジン環をつないでいるアルキル鎖の炭素数が 2 のビピリジルエタン (pye), ビピリジルエチレン (pyet) およびビピリジルアセチレン (pya) を有する高分子金属錯体ナノ結晶を比較すると、結合の多重度が増えるにつれ (単結合 (pye) → 二重結合 (pyet) → 三重結合 (pya)) 得られるナノ結晶の形状が整った菱形に変化した。結合の多重度が増大するにつれて配位子分子の回転が制限されるため、得られる高分子金属錯体も剛直になりやすく、結果として整った形状のナノ結晶が得られたと考えられる。

また、ベンゼン環で 2 つのピリジン環をつないだビピリジルベンゼン (pyb) を有する高分子金属錯体も平板結晶として得られたが、菱形ではなく六角形に近い形状として得られた。ビピリジルベンゼン (pyb) も分子は直線形ではあるが、3 つの環が回転するためビピリジルアセチレン (pya) や 4,4'-ビピリジン (bpy) に比べて形状がいびつになったと考えられる。

一方で、ピリジン環をつなぐアルキル鎖の炭素数が 3 つであるビピリジルプロパン (pyp) を有する高分子金属錯体ナノ結晶は球形粒子として得られ、粉末法 XRD パターンでもピークが明確に現れなかった。アルキル鎖長 2 のビピリジン誘導体より回転自由度 (コンフォメーション変化) が増大したためである。

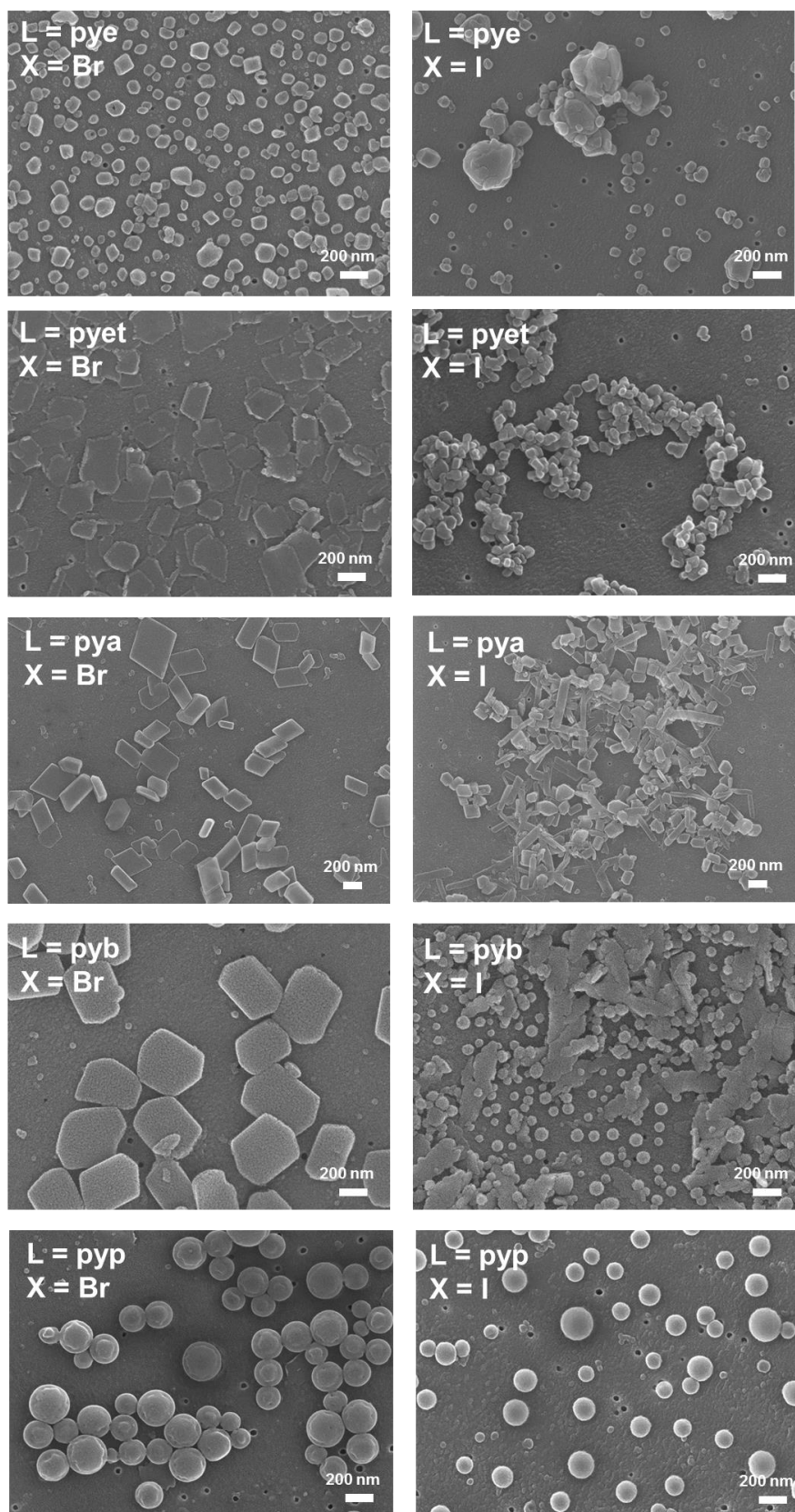


図 2.8 ビピリジン誘導体高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像

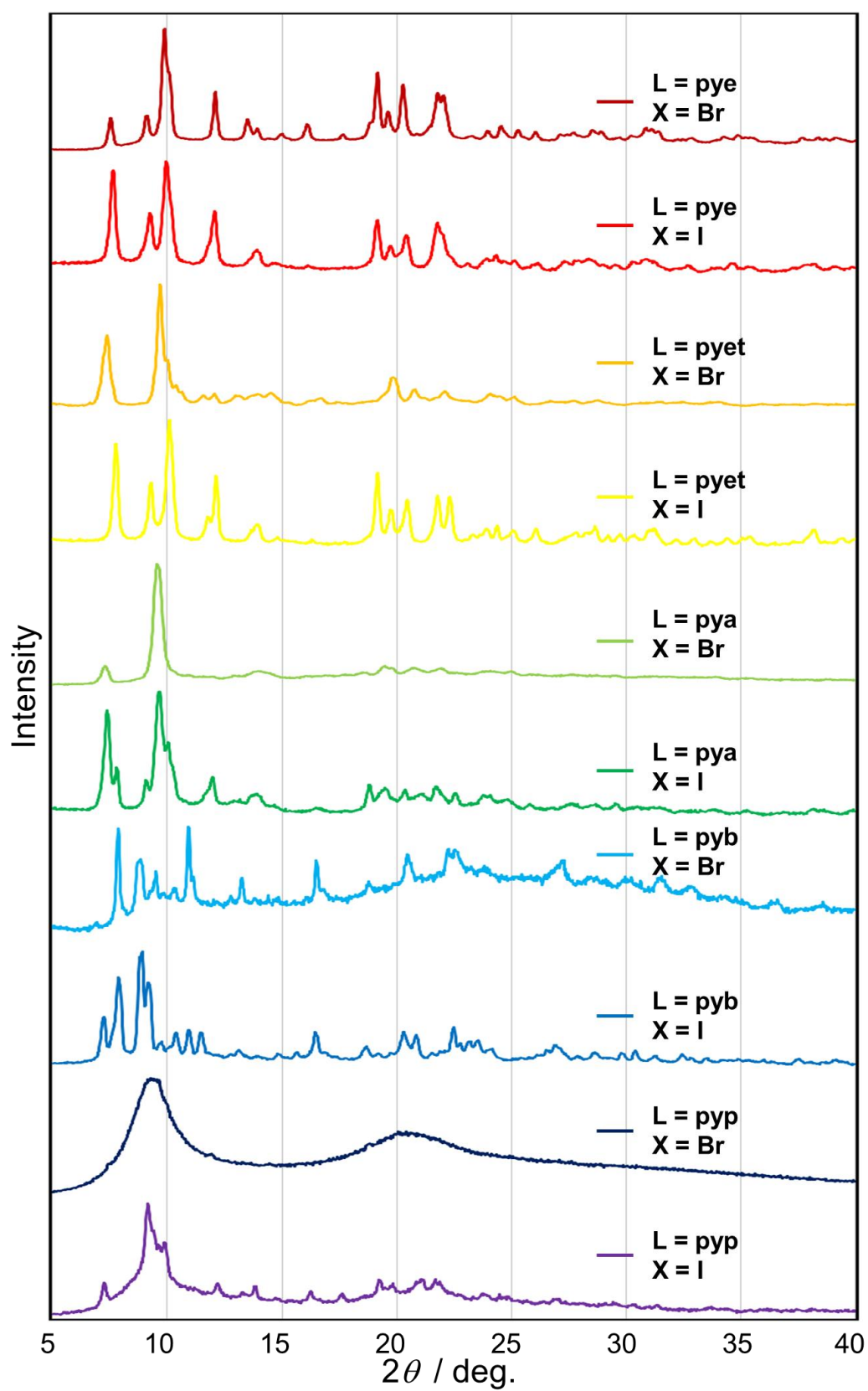


図 2.9 ビピリジン誘導体高分子金属錯体ナノ結晶の粉末法 XRD パターン

2.5 高分子金属錯体ナノ結晶のサイズ制御

2.5 ではナノ固相反応法における高分子金属錯体ナノ結晶のサイズ制御因子を検討することで、ナノ結晶生成メカニズムを考察する。一般的に、クラスターモデル³⁾を考えたとき、ナノ結晶のサイズは過飽和度に依存する。例えば、同じ濃度条件での作製を比較した場合、過飽和度が高い程、核発生率が高く、得られるナノ結晶のサイズは小さくなる。2.4 で示したナノ固相反応法では、実験的には高分子金属錯体の合成とナノ結晶化が同時に達成された。ナノ固相反応法における反応系中では、まず錯形成反応が進行し、高分子金属錯体の核はある過飽和度に達した後、発生すると考えられる。すなわち、この過飽和度は錯形成反応の反応速度に依存すると仮定できる。この仮説の実証を目的とし、2.5.1 では錯形成反応の反応速度を変えるため、濃度因子に着目しサイズ制御を行った。一方で、ナノ固相反応法において高分子金属錯体が発生するトリガーは、予め作製した配位子ナノ結晶が滴下したアセトニトリルによって膨潤することであると提案されている⁷⁾。そこで2.5.2 では、アセトニトリルがナノ結晶サイズに与える影響を調べるため、分散液におけるアセトニトリルの存在量を変化させた。

2.5.1 濃度因子

(i) 反応系中に存在する反応物全体の濃度依存性

表 2.3 に濃度条件，また，表 2.4 には表 2.3 の濃度条件についてそれぞれのビピリジン誘導体を用いて作製した高分子金属錯体ナノ結晶の平均サイズの関係を示す。サイズは DLS による粒径測定の結果を用いた。さらに，図 2.10 および図 2.11 にはそれぞれの高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像を示す。

ほとんどの高分子金属錯体において系全体の濃度が高くなるにつれて作製される結晶のサイズが減少することがわかった。また，ビピリジン (bpy) 高分子金属錯体ナノ結晶で見られるように，濃度が低い (Entry 1) と粒子形状もいびつであった。

一方で，ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体は配位子 pyb が水に溶けにくいいため，高い濃度での錯体作製が困難であった。

さらに，ビピリジルエタン (pye) 高分子金属錯体においては，濃度が高すぎると二次粒子の生成によるサイズの増大が見られた。

ビピリジルプロパン (pyp) 高分子金属錯体だけが濃度が高くなるにつれ，作製される結晶サイズが増大した。2.4.4 の粉末法 XRD 測定から pyp 高分子金属錯体は他の錯体に比べてアモルファス性が強いために，反応系の濃度が高いと凝集・融合する割合が高くなりサイズが大きくなったと考えられる。

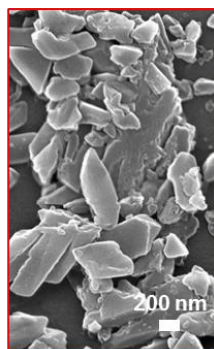
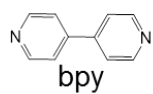
この結果から，pyp 高分子金属錯体を除く高分子金属錯体ナノ結晶は総じて，系の濃度が高くなることで錯形成反応の反応速度が上昇し，高分子金属錯体の過飽和度が増大することが示唆された。

表 2.3 高分子金属錯体ナノ結晶の作製における全濃度条件

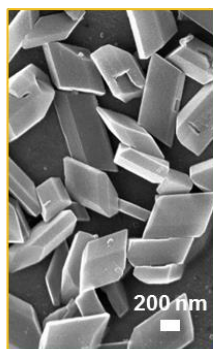
	PPh₃ (mmol) in 200 μL acetone	bipyridine derivative (mmol) in 10 mL water	CuBr (mmol) in 200 μL acetonitrile
Entry 1	1	2	1
Entry 2	2	4	2
Entry 3	4	8	4
Entry 4	8	16	8
Entry 5	16	32	16

表 2.4 高分子金属錯体ナノ結晶のサイズに対する濃度依存性（DLS 測定）

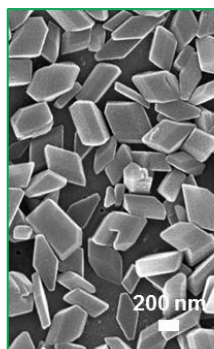
	bpy	pye	pyet	pya	pyb	pyp
Entry 1	790 nm	160 nm	320 nm	380 nm	760 nm	160 nm
Entry 2	400 nm	90 nm	220 nm	220 nm	760 nm	170 nm
Entry 3	270 nm	80 nm	230 nm	200 nm	660 nm	160 nm
Entry 4	200 nm	100 nm	220 nm	200 nm	500 nm	190 nm
Entry 5	180 nm	120 nm	220 nm	220 nm	—	260 nm



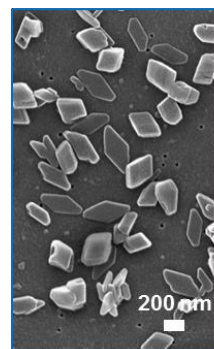
Entry 1



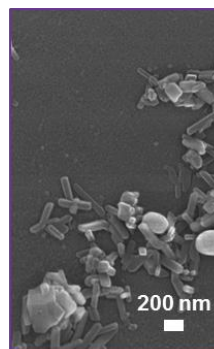
Entry 2



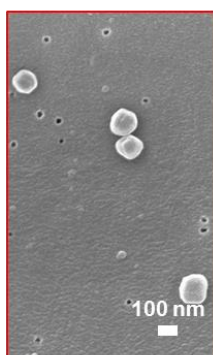
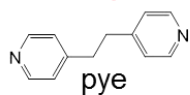
Entry 3



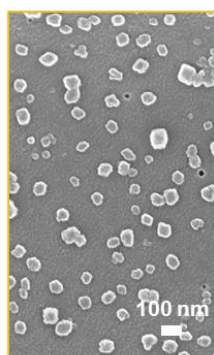
Entry 4



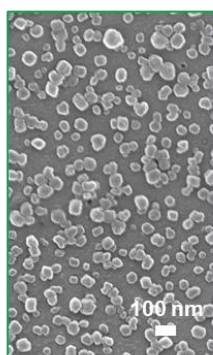
Entry 5



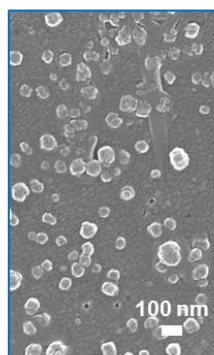
Entry 1



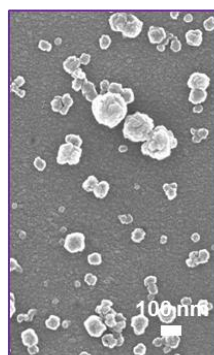
Entry 2



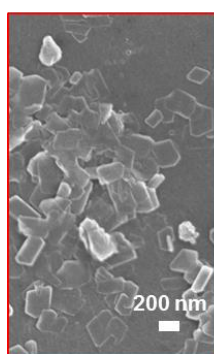
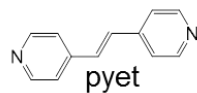
Entry 3



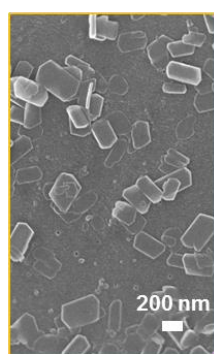
Entry 4



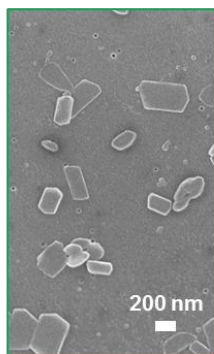
Entry 5



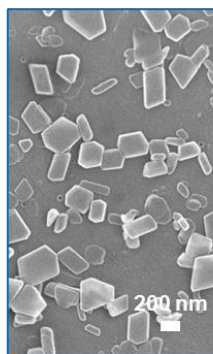
Entry 1



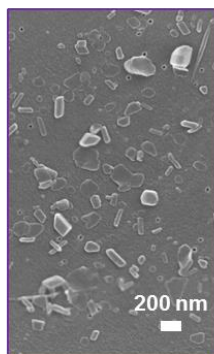
Entry 2



Entry 3

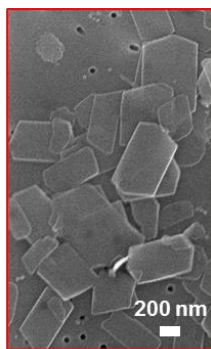
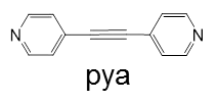


Entry 4

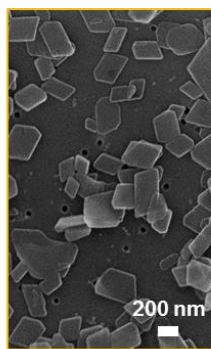


Entry 5

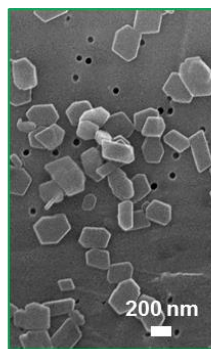
図 2.10 異なる濃度条件で作製された高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像①



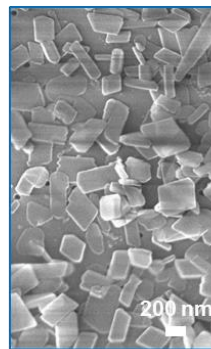
Entry 1



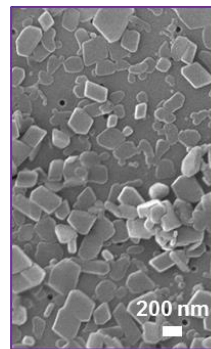
Entry 2



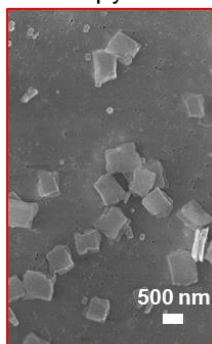
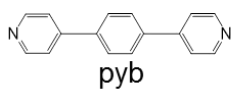
Entry 3



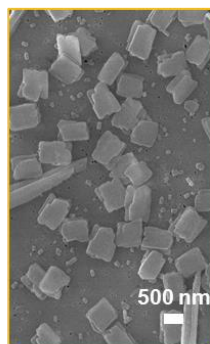
Entry 4



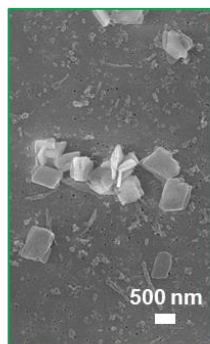
Entry 5



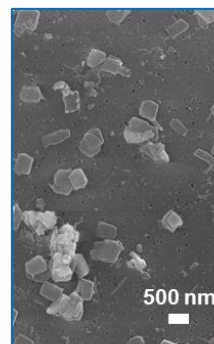
Entry 1



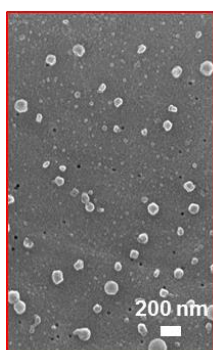
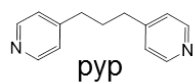
Entry 2



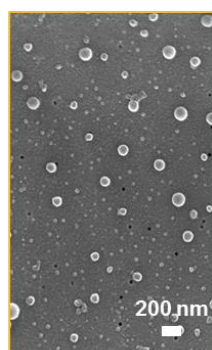
Entry 3



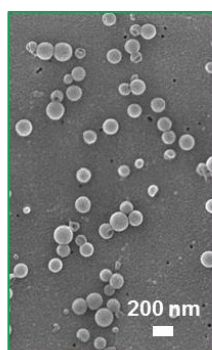
Entry 4



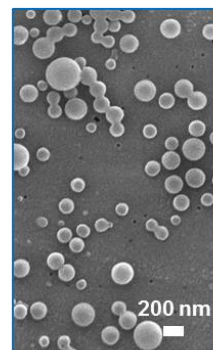
Entry 1



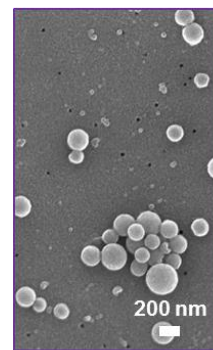
Entry 2



Entry 3



Entry 4



Entry 5

図 2.11 異なる濃度条件で作製された高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像②

(ii) PPh₃ および臭化銅に対するビピリジン誘導体水溶液の濃度依存性

(i)では、反応系における反応物の全濃度の変化が、生成する高分子金属錯体の過飽和度に寄与し、得られる結晶サイズが変わることが示唆された。(ii)では、更なる考察を行う。本研究で扱う高分子金属錯体は、まず PPh₃ と CuBr との反応により反応中間体となる PPh₃-CuBr 錯体が生成し、続いてこの反応中間体がビピリジン誘導体と反応することで得られ、また、この反応における律速段階はビピリジン誘導体との反応であると考えられている (図 2.16(a))⁹⁾。ナノ固相反応法においても、まず、PPh₃ ナノ結晶が CuBr-アセトニトリル溶液により膨潤した後に、同様の反応機構で高分子金属錯体が生成していると考えられる。すなわち、律速段階であるビピリジン誘導体との反応においてビピリジン誘導体水溶液の濃度を変えることは反応速度に影響を与え、結果としてナノ結晶サイズを制御が変化すると考えた。

そこで(ii)では、ビピリジン (bpy) 高分子金属錯体を用いて、PPh₃ および臭化銅に対するビピリジン水溶液の濃度変化を試みた。PPh₃ と臭化銅の量を一定 (2 mmol: 表 2.3 の Entry 2 と同条件) とし、bpy の量を 1 mmol から 16 mmol まで変化させて高分子金属錯体ナノ結晶を作製した。bpy の量と作製した高分子金属錯体ナノ結晶サイズの関係を図 2.12 に、作製した高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像を図 2.13 に示す。Bpy の量が 1 mmol から 4 mmol まで変化させると、bpy の量が多くなるにつれてサイズが減少した。すなわち、bpy 分子と反応中間体である PPh₃-CuBr 錯体との衝突頻度が高くなったことを表しており、錯形成反応の反応速度がナノ結晶サイズに寄与していることを支持している。一方で、bpy の量を 4 mmol より過剰に加えても、粒径サイズは大きく変化しなかった。すなわち表 2.3 における原料のモル比 (PPh₃ : ビピリジン誘導体 : 臭化銅 = 1 : 2 : 1) が、高分子金属錯体ナノ結晶を得る最適な条件であると考えられる。

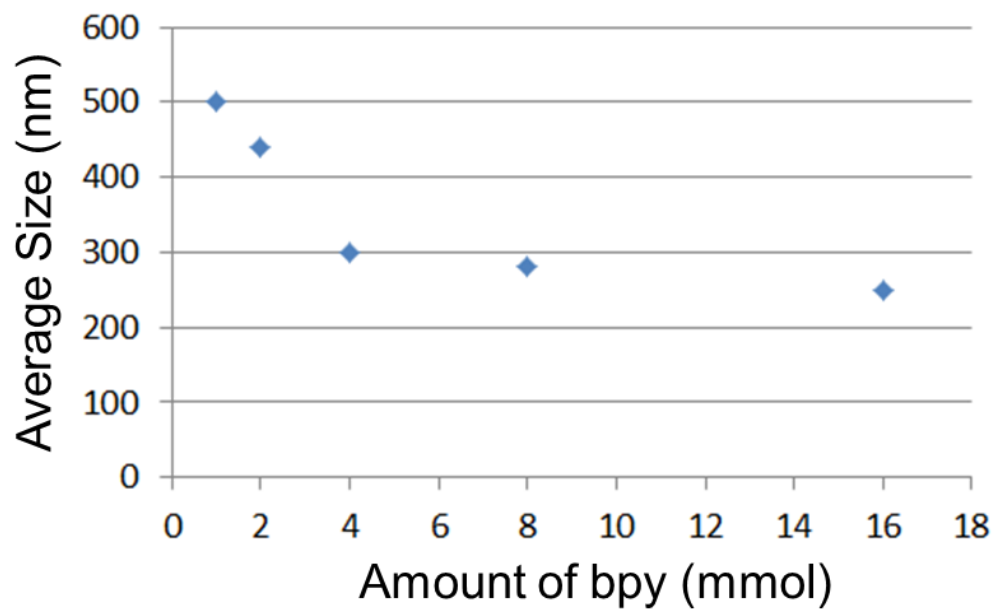


図 2.12 4,4'-ビピリジン (bpy) の添加量と
高分子金属錯体ナノ結晶の平均サイズの関係

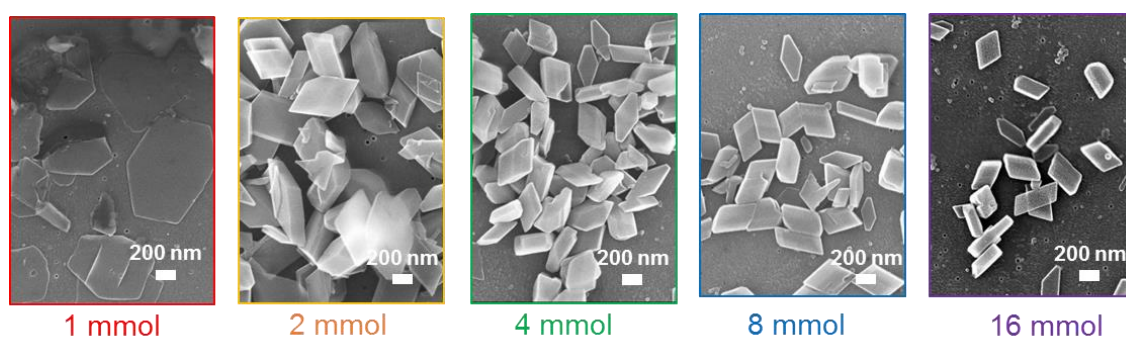


図 2.13 ビピリジン (bpy) の量を変化させたとき得られる
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像

2.5.2 貧溶媒に対する良溶媒の量比依存性

ナノ固相反応法において、高分子金属錯体ナノ結晶生成のトリガーは予め作製した配位子ナノ結晶を後に添加したアセトニトリル溶液により膨潤することである。すなわち、高分子金属錯体においては、水に対するアセトニトリルの比率が PPh_3 ナノ結晶の膨潤の度合いを決定し、膨潤が進行するほど錯形成反応しやすくなる。

そこで 2.5.2 では、ビピリジン (bpy) 高分子金属錯体について、滴下する CuBr -アセトニトリル溶液の量(200 μL)を固定し、貧溶媒である水の量を変化させた。このとき、水中に添加するビピリジンの量は変えず、高分子金属錯体の作製条件は表 2.3 の Entry 2 の反応比 ($\text{PPh}_3 : \text{bpy} : \text{CuBr} = 2\text{mmol} : 4\text{mmol} : 2\text{mmol}$) で検討した。分散液中におけるアセトニトリルの質量パーセント濃度と生成した高分子金属錯体ナノ結晶のサイズの関係を図 2.14 に、得られたナノ結晶の SEM 像を図 2.15 に示す。アセトニトリルの質量パーセント濃度が上がるにつれ、得られるナノ結晶のサイズは小さくなった。すなわち、反応系中でのアセトニトリルの割合が大きい程、 PPh_3 ナノ結晶は膨潤しやすく、錯形成の反応速度が速くなり高分子金属錯体の過飽和度が上昇したことが示唆される。

以上より、 CuBr -アセトニトリル溶液のアセトニトリルが高分子金属錯体ナノ結晶においても錯形成反応のトリガーとして機能していると考えられる。

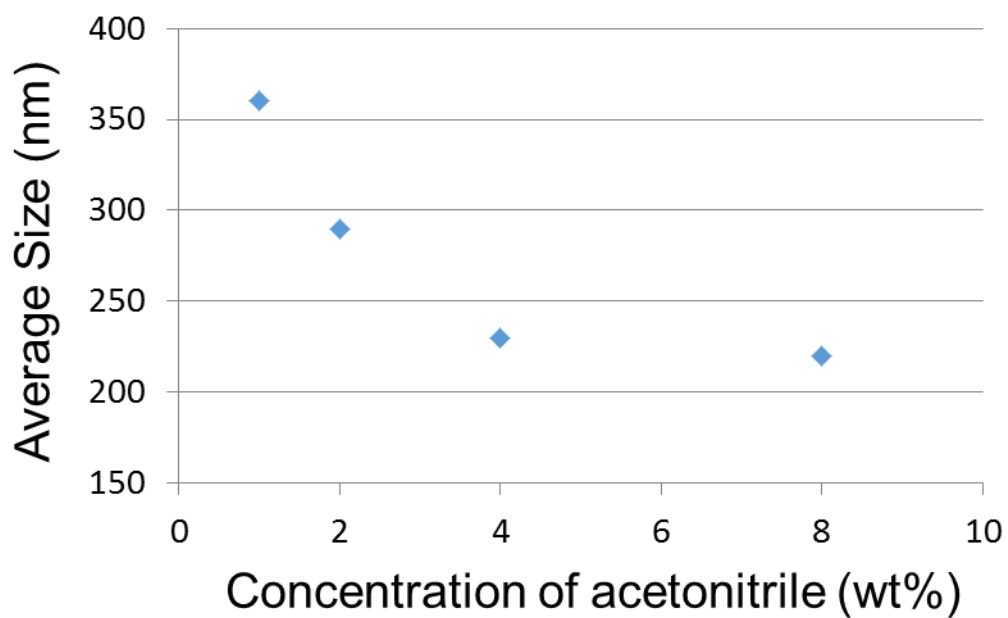


図 2.14 分散液中におけるアセトニトリルの質量パーセント濃度 (wt%) と高分子金属錯体ナノ結晶サイズの関係

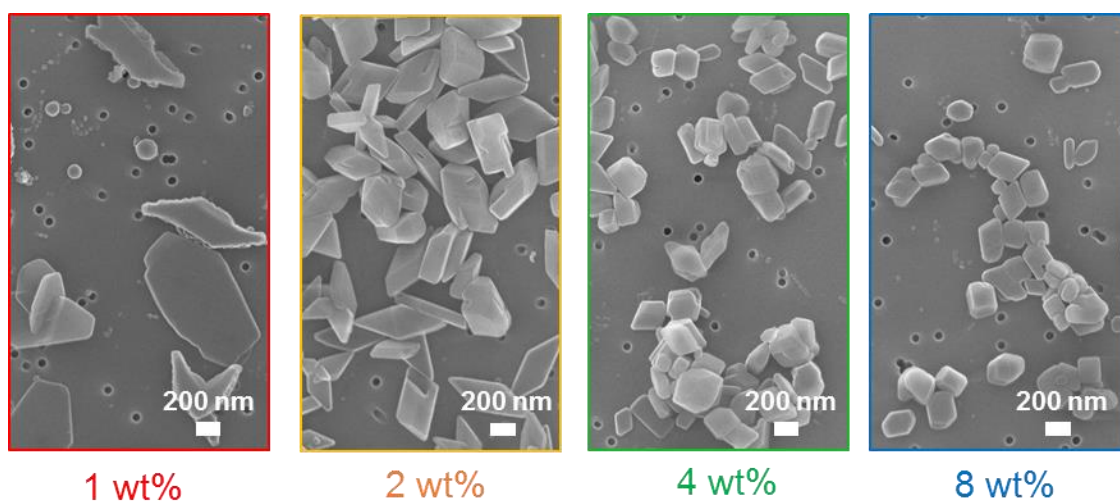


図 2.15 分散液中におけるアセトニトリルの質量パーセント濃度を変化させたとき得られる高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像

2.5.3 高分子金属錯体ナノ結晶の形成メカニズム

2.5.1 および 2.5.2 から考察されるナノ固相反応法における高分子金属錯体ナノ結晶の生成機構を図 2.16(b) に示す。まず，再沈法により作製した PPh_3 ナノ結晶が分散したビピリジン水溶液に臭化銅-アセトニトリル溶液を滴下すると， PPh_3 ナノ結晶の膨潤が起こる。続いて，膨潤した PPh_3 ナノ結晶が系中に存在するビピリジン配位子分子および臭化銅と反応することで高分子金属錯体の核が発生する。この時，高分子金属錯体の過飽和度に依存してサイズが決定する。さらに錯形成反応が進行することで，核が成長し高分子金属錯体はナノ結晶として得られると考えられる。

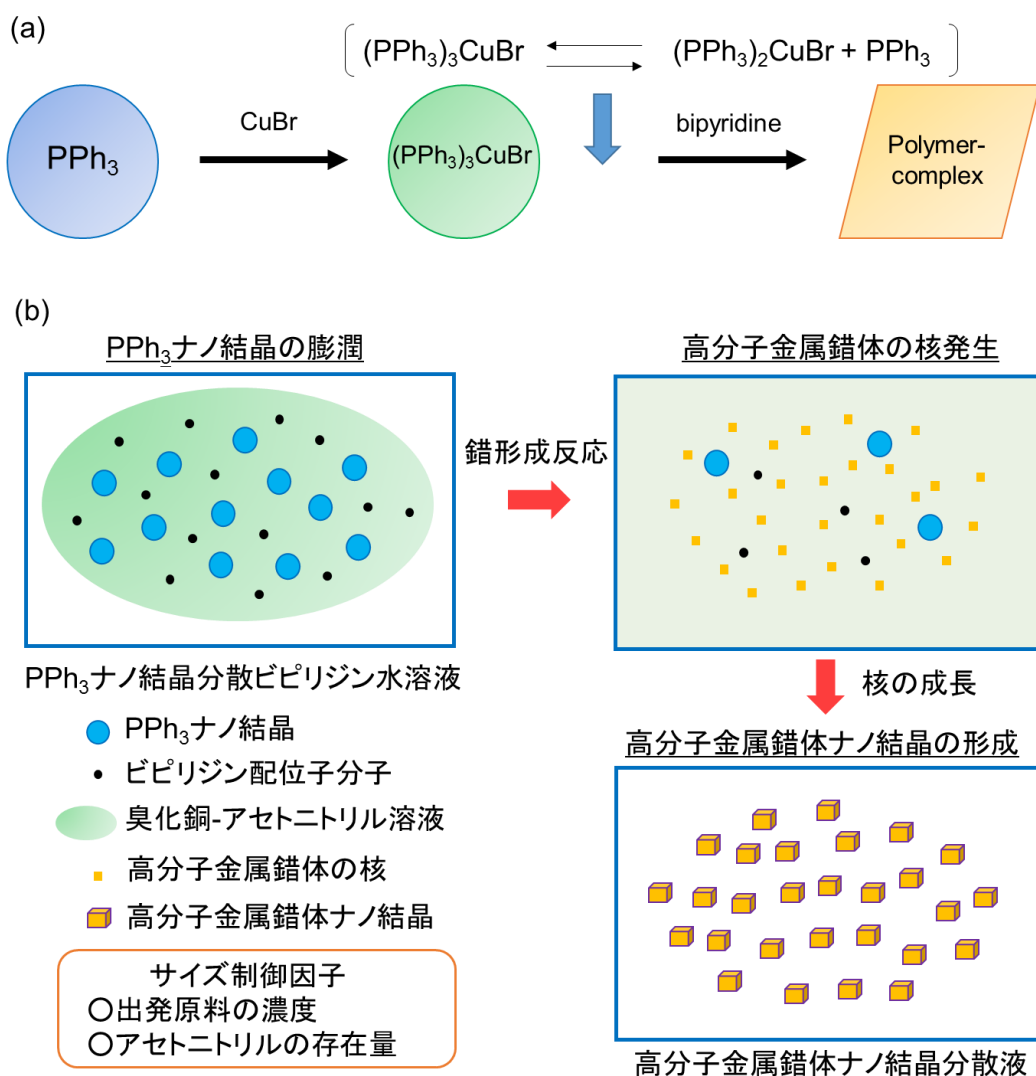


図 2.16 (a) 高分子金属錯体の形成メカニズムおよび
(b) ナノ固相反応法における高分子金属錯体ナノ結晶の形成メカニズム

2.6 高分子金属錯体におけるナノ結晶とバルク結晶の構造比較

得られた高分子金属錯体の中でも単結晶構造解析に成功しているビピリジン (bpy) およびビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体について、ナノ結晶とバルク結晶の構造を比較した。

2.6.1 ビピリジン (bpy) 高分子金属錯体

(i) X線単結晶構造解析

すでに構造が解かれているビピリジン高分子金属錯体の結晶学的データ (表 2.5)⁹⁾ およびその分子構造 (図 2.17) を示す。ビピリジン高分子金属錯体は、結晶中で 4,4'-ビピリジンの 2 つのピリジン環が同一平面上に存在している。一方で、4,4'-ビピリジンの溶液におけるコンフォメーションは 2 つのピリジン環がねじれていることが知られている¹⁰⁾。ビピリジン高分子金属錯体における 4,4'-ビピリジンは、周辺に存在する嵩高いトリフェニルホスフィンにより込み合っているため、2 つのピリジンはねじれたコンフォメーションではなく同一平面上に存在すると考えられる。

(ii) 粉末法 X 線回折測定

図 2.7 に示したように、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の XRD パターンはバルク結晶の XRD パターンと一致しており、結晶化度においても半値幅にほとんど変化がないことからナノ結晶においても結晶化度はバルク結晶と同程度で得られていると考えられる。

(iii) 赤外分光

図 2.18 に赤外吸収スペクトルを示す。ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶のスペクトルはバルク結晶のものとピーク位置が一致した。また、4,4'-ビピリジンに由来するピークを単独のものと比べると、ピーク位置がシフトしていることがわかった。これは高分子金属錯体中と配位をしていない時とで 4,4'-ビピリジンのコンフォメーションが異なることに由来すると考えられる。一方で、トリフェニルホスフィン由来のピークは、単独のものと錯体中を比較してもほとんど変化しないことが確認できた。

(iv) まとめ

(i)-(iii)での解析の結果、ビピリジン高分子金属錯体において、結晶内部の分子構造はナノ結晶化してもほとんど変化しないと考えられる。

表 2.5 ビピリジン高分子金属錯体の結晶学的データ ⁹⁾

Empirical formula	C ₄₆ H ₃₈ Br ₂ Cu ₂ N ₂ P ₂	
Formula weight	967.67	
Temperature	153 K	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 9.078(3) Å	α = 71.75(1)°
	b = 9.282(3) Å	β = 66.70(1)°
	c = 13.677(3) Å	γ = 86.09(2)°
Volume	1003.1(5) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.602 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.174 mm ⁻¹	
Reflections collected	6057	
Independent reflections	4066 [R(int) = 0.019]	
Data / restraints / parameters	3358 / 0 / 320	
Goodness-of-fit on F ²	1.085	
R indices (all data)	R1 = 0.041, wR2 = 0.0858	

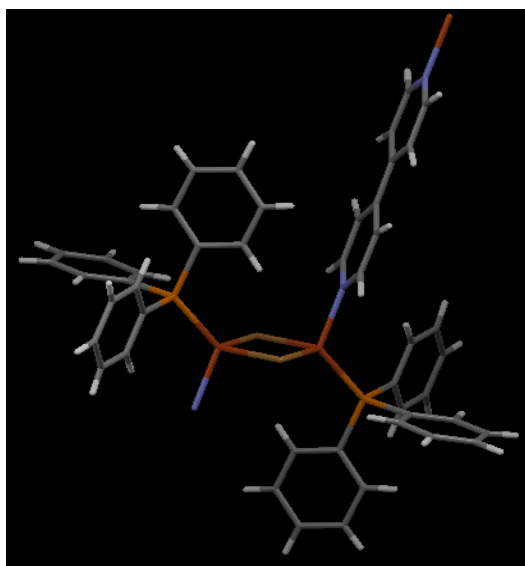


図 2.17 ビピリジン高分子金属錯体の分子構造

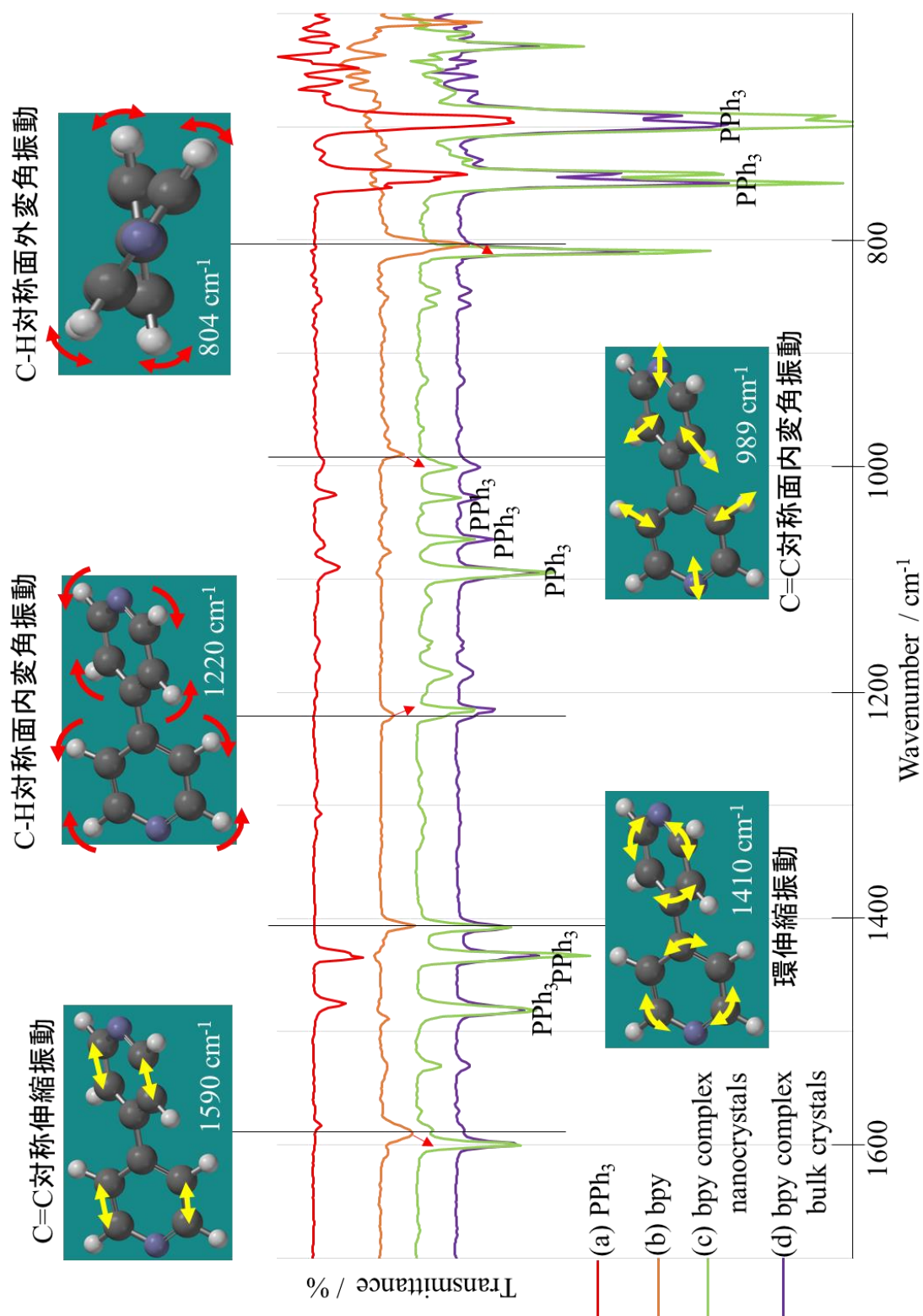


図 2.18 赤外スペクトル：

(a)トリフェニルホスフィン，(b)4,4'-ビピリジン，
4,4'-ビピリジン (bpy) 高分子金属錯体の(c)ナノ結晶，(d)バルク結晶

2.6.2 ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体

(i) X 線単結晶構造解析

図 2.19 と表 2.6 にビピリジルベンゼン高分子金属錯体の ORTEP 図および結晶学的データを示す。また、結合距離および結合角を表 2.7 と表 2.8 にそれぞれ示す。ビピリジルベンゼン高分子金属錯体はビピリジン高分子金属錯体と同様に一次元に高分子鎖が伸長していることが確認できた。また、ビピリジルベンゼン配位子に着目すると、2つのピリジン環のみ同一平面上に存在し、ベンゼン環のみがピリジン環に比べて 36° ねじれていることがわかった。ビピリジルベンゼン (pyb) は 4,4'-ビピリジン (bpy) に比べてフェニル基の分だけ分子長が長い。ため、高分子金属錯体内において、ビピリジルベンゼン高分子金属錯体はビピリジン高分子金属錯体よりもビピリジン誘導体配位子周りに空間的余裕 (自由体積) が生まれていると考えられる。実際に、ビピリジン高分子金属錯体とビピリジルベンゼン高分子金属錯体のユニットセルを比較すると、分子鎖伸長方向である b 軸の長さはビピリジルベンゼン高分子金属錯体 ($b = 11.8641(6) \text{ \AA}$) の方がビピリジン高分子金属錯体 ($b = 9.282(3) \text{ \AA}$) に比べて長い。それゆえ、結晶溶媒として存在する DMSO はビピリジン誘導体配位子の周りに存在しており、結晶構造を安定化させていると考えられる。

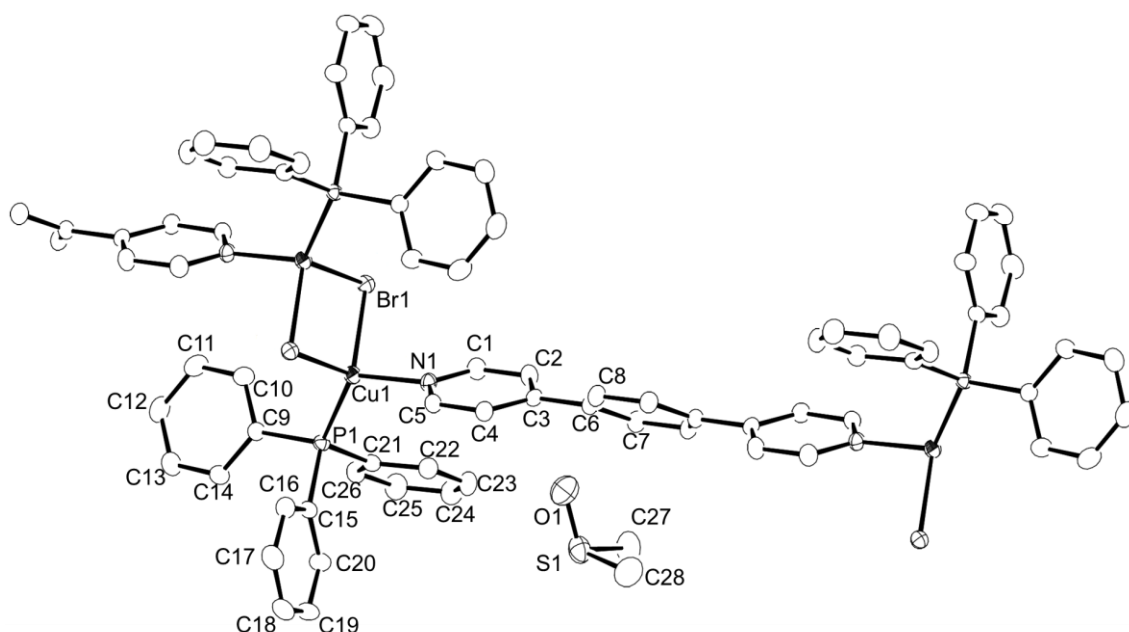


図 2.19 ビピリジルベンゼン高分子金属錯体の ORTEP 図

表 2.6 ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体の結晶学的データ
(結晶溶媒として 2 分子分の DMSO を含む)

Empirical formula	C ₅₆ H ₅₄ Br ₂ Cu ₂ N ₂ O ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1199.97	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 9.6575(6) Å	$\alpha = 69.4791(14)^\circ$
	b = 11.8641(6) Å	$\beta = 73.377(2)^\circ$
	c = 12.9210(7) Å	$\gamma = 77.923(3)^\circ$
Volume	1318.74(13) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.511 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.504 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	610	
Crystal size	0.38 x 0.25 x 0.19 mm ³	
Theta range for data collection	1.73 to 27.48°.	
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 14	
Reflections collected	16303	
Independent reflections	6050 [R(int) = 0.0600]	
Completeness to theta = 27.48°	99.6 %	
Max. and min. transmission	0.6476 and 0.4496	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	6050 / 0 / 309	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.182	
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0940	
R indices (all data)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.1018	
Largest diff. peak and hole	1.297 and -0.698 e.Å ⁻³	

表 2.7 ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体の結合長 (Å)

原子 - 原子	結合長	原子 - 原子	結合長
Cu(1)-N(1)	2.039(2)	C(7)-C(8)#2	1.384(3)
Cu(1)-P(1)	2.2083(6)	C(8)-C(7)#2	1.384(3)
Cu(1)-Br(1)#1	2.5362(4)	C(9)-C(10)	1.400(3)
Cu(1)-Br(1)	2.5469(4)	C(9)-C(14)	1.400(3)
Cu(1)-Cu(1)#1	3.0297(6)	C(10)-C(11)	1.391(4)
Br(1)-Cu(1)#1	2.5362(4)	C(11)-C(12)	1.393(4)
S(1)-O(1)	1.485(3)	C(12)-C(13)	1.391(4)
S(1)-C(28)	1.790(4)	C(13)-C(14)	1.387(4)
S(1)-C(27)	1.791(3)	C(15)-C(16)	1.397(4)
P(1)-C(15)	1.828(2)	C(15)-C(20)	1.399(3)
P(1)-C(21)	1.832(2)	C(16)-C(17)	1.394(4)
P(1)-C(9)	1.834(2)	C(17)-C(18)	1.391(4)
N(1)-C(1)	1.345(3)	C(18)-C(19)	1.379(4)
N(1)-C(5)	1.347(3)	C(19)-C(20)	1.391(4)
C(1)-C(2)	1.379(3)	C(21)-C(26)	1.392(3)
C(2)-C(3)	1.399(3)	C(21)-C(22)	1.398(3)
C(3)-C(4)	1.393(3)	C(22)-C(23)	1.390(4)
C(3)-C(6)	1.482(3)	C(23)-C(24)	1.390(4)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(24)-C(25)	1.378(4)
C(6)-C(7)	1.394(3)	C(25)-C(26)	1.392(4)
C(6)-C(8)	1.401(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+2,-z+1 #2 -x-1,-y+1,-z+1

表2.8 ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体の結合角 (°)

原子 - 原子 - 原子	結合角	原子 - 原子 - 原子	結合長
N(1)-Cu(1)-P(1)	120.07(6)	C(7)-C(6)-C(8)	118.7(2)
N(1)-Cu(1)-Br(1)#1	100.80(6)	C(7)-C(6)-C(3)	120.7(2)
P(1)-Cu(1)-Br(1)#1	115.53(2)	C(8)-C(6)-C(3)	120.6(2)
N(1)-Cu(1)-Br(1)	101.47(6)	C(8)#2-C(7)-C(6)	120.9(2)
P(1)-Cu(1)-Br(1)	110.498(19)	C(7)#2-C(8)-C(6)	120.5(2)
Br(1)#1-Cu(1)-Br(1)	106.830(12)	C(10)-C(9)-C(14)	118.9(2)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	108.91(6)	C(10)-C(9)-P(1)	118.15(18)
P(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	130.93(2)	C(14)-C(9)-P(1)	122.98(18)
Br(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	53.579(10)	C(11)-C(10)-C(9)	120.5(2)
Br(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	53.251(10)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(2)
Cu(1)#1-Br(1)-Cu(1)	73.171(12)	C(13)-C(12)-C(11)	119.6(2)
O(1)-S(1)-C(28)	106.61(17)	C(14)-C(13)-C(12)	120.4(2)
O(1)-S(1)-C(27)	107.31(17)	C(13)-C(14)-C(9)	120.5(2)
C(28)-S(1)-C(27)	96.52(16)	C(16)-C(15)-C(20)	119.1(2)
C(15)-P(1)-C(21)	102.75(11)	C(16)-C(15)-P(1)	117.93(18)
C(15)-P(1)-C(9)	103.03(10)	C(20)-C(15)-P(1)	122.95(19)
C(21)-P(1)-C(9)	102.84(11)	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(3)
C(15)-P(1)-Cu(1)	114.35(8)	C(18)-C(17)-C(16)	120.6(3)
C(21)-P(1)-Cu(1)	113.50(8)	C(19)-C(18)-C(17)	119.6(2)
C(9)-P(1)-Cu(1)	118.47(8)	C(18)-C(19)-C(20)	120.5(3)
C(1)-N(1)-C(5)	116.7(2)	C(19)-C(20)-C(15)	120.3(3)
C(1)-N(1)-Cu(1)	121.70(16)	C(26)-C(21)-C(22)	118.8(2)
C(5)-N(1)-Cu(1)	121.55(16)	C(26)-C(21)-P(1)	123.14(19)
N(1)-C(1)-C(2)	123.9(2)	C(22)-C(21)-P(1)	118.03(19)
C(1)-C(2)-C(3)	119.5(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	116.9(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)
C(4)-C(3)-C(6)	121.8(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.7(3)
C(2)-C(3)-C(6)	121.3(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(2)	C(21)-C(26)-C(25)	120.5(2)
N(1)-C(5)-C(4)	123.1(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+2,-z+1 #2 -x-1,-y+1,-z+1

(ii) 合成時の溶媒が異なるバルク結晶の比較

ビピリジルベンゼン (pyb) 高分子金属錯体は、DMSO 中で合成すると単結晶が得られるが、DMSO 以外の溶媒、例えばアセトニトリル中では数 μm 以上の結晶が得られたものの単結晶解析ができるほどの大きな単結晶が得られなかった。図 2.20 に DMSO 中とアセトニトリル中でそれぞれ作製したバルク結晶の粉末法 XRD パターンを示す。DMSO 中で作製したバルク単結晶はアセトニトリル中で作製した結晶とは XRD パターンが異なり、結晶溶媒である DMSO により結晶系が変化していると考えられる。

図 2.21 に DMSO 中とアセトニトリル中でそれぞれ作製したバルク結晶の赤外吸収スペクトルを示す。DMSO 中で作製した結晶には、DMSO 由来のピークが $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ と 3400 cm^{-1} に観測され、結晶溶媒として DMSO が取り込まれていることが示唆された。一方で、アセトニトリル中で作製した結晶にはアセトニトリルのピークが観測されなかったことから、結晶溶媒として取り込まれていないと考えられる。また、DMSO 由来のピークを除いた全てのピーク位置は DMSO 中とアセトニトリル中の結晶で変化が見られなかった。すなわち、DMSO により結晶系は異なるが、高分子金属錯体分子の配位様式やコンフォメーションには大きな影響を与えていないと考えられる。

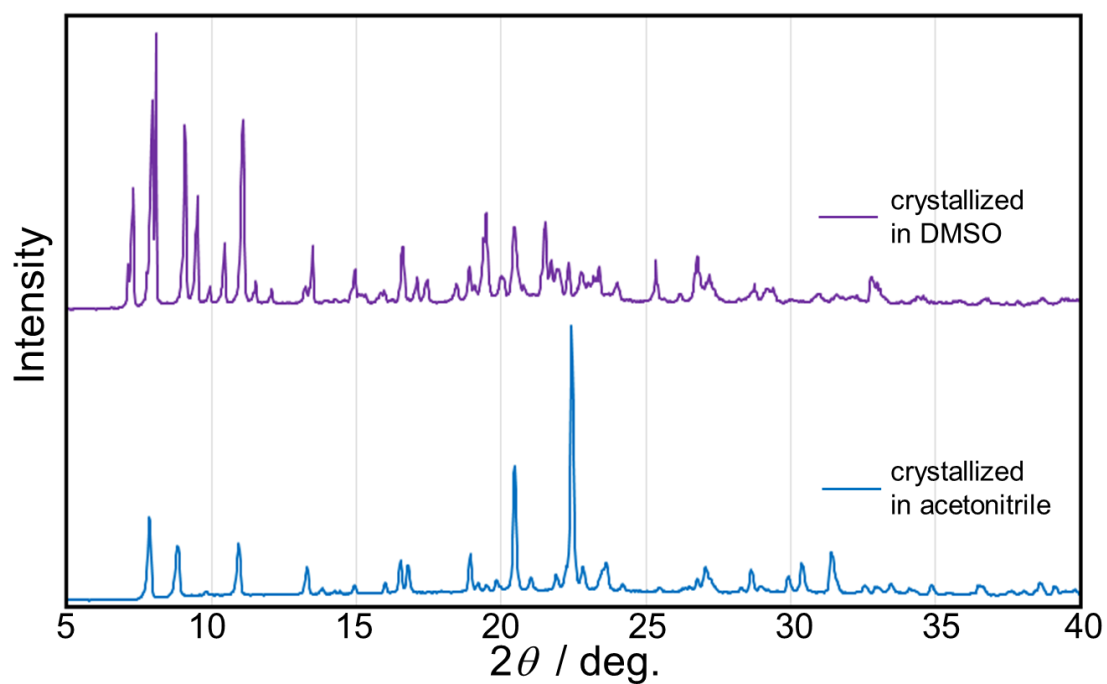


図 2.20 DMSO およびアセトニトリル中で作製した
ビピリジルベンゼン高分子金属錯体バルク結晶の粉末法 XRD パターン

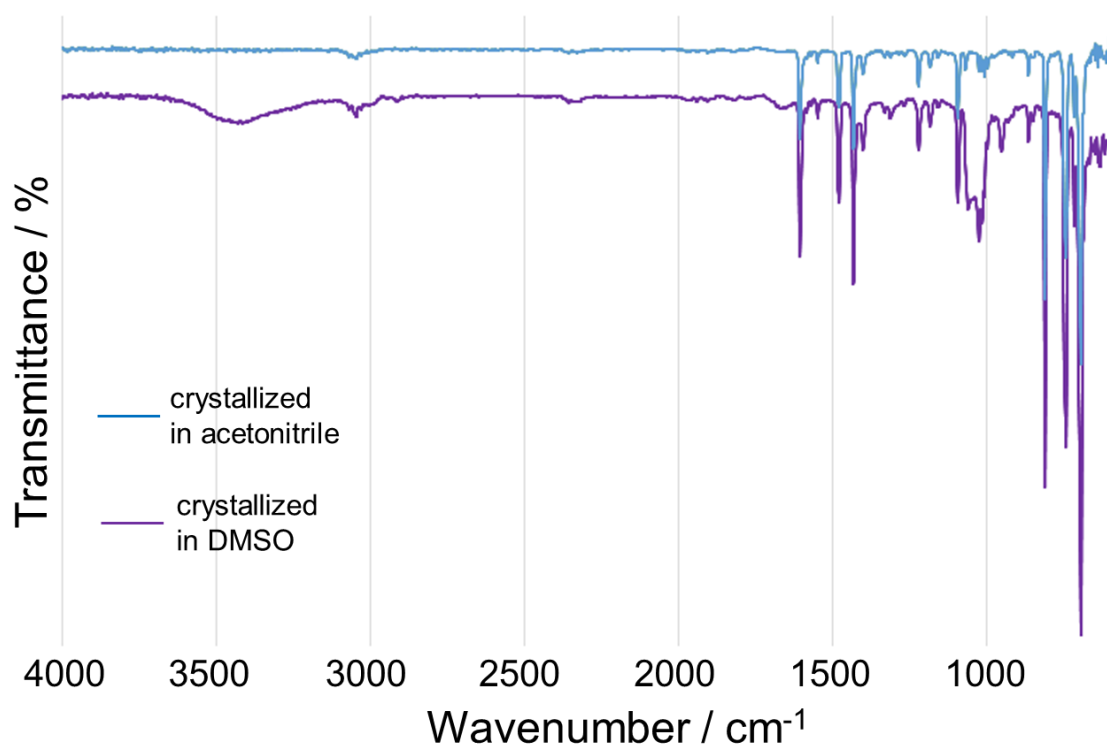


図 2.21 DMSO およびアセトニトリル中で作製した
ビピリジルベンゼン高分子金属錯体バルク結晶の赤外吸収スペクトル

(iii) 粉末法 X 線回折測定

図 2.22 に粉末法 XRD パターンを示す。ビピリジルベンゼン高分子金属錯体ナノ結晶の XRD パターンは、アセトニトリル中で作製したバルク結晶のものと一致したが、ハローパターンが現れておりバルク結晶に比べて結晶構造がルーズになっている。ビピリジン高分子金属錯体に比べ、主鎖にベンゼン環が 1 つ多い分だけ分子構造として自由度が高いために、ナノ固相反応法による急激なナノ結晶化では熱力学的に生成するバルク結晶に比べて結晶構造がルーズになりやすいと考えられる。

(iv) 赤外分光

図 2.23 に配位子 PPh_3 、ビピリジルベンゼン (pyb) およびビピリジルベンゼン高分子金属錯体のバルク結晶 (アセトニトリル中で作製) とナノ結晶の赤外吸収スペクトルを示す。ビピリジルベンゼン高分子金属錯体ナノ結晶のピークは対応するバルク結晶のピーク位置とは異なっていたが、一方で単独の pyb 配位子とはピーク位置が一致した。この結果は、ナノ結晶中の pyb 配位子は結晶中にも関わらず単独の振動モードを持っていることを意味している。特に、大きなピークシフトが見られる 800 cm^{-1} のピークは面外変角振動に帰属され、このピークシフトは結晶構造やパッキングに変化が生じていることを意味している。さらに、配位していない pyb 配位子のコンフォメーションはすべての環がねじれている。一方で、高分子金属錯体ナノ結晶中の pyb 配位子は 2 つのピリジン環のみが同一平面上にあり、ベンゼン環だけがねじれている。すなわち、ナノ結晶中における pyb 配位子は配位していないときのコンフォメーションに近く、ナノ結晶中ですべての環がねじれていると考えられる。(iii)にて粉末法 XRD パターンから結晶構造がルーズになっていることを示したが、すべての環がねじれたことで平面性がくずれていることも一因と考えられる。

(v) まとめ

(i)-(iv)の結果から、ビピリジルベンゼン高分子金属錯体ではナノ結晶化に伴い、ビピリジルベンゼン (pyb) 配位子のコンフォメーションが変化することがわかり、高分子金属錯体におけるナノ結晶化の効果を見出した。2.6.1 で述べたビピリジン高分子金属錯体よりもベンゼン環 1 つ分だけ分子長が長くなることで、ナノ結晶内での分子の自由度が増大し、コンフォメーションに影響を与えた。

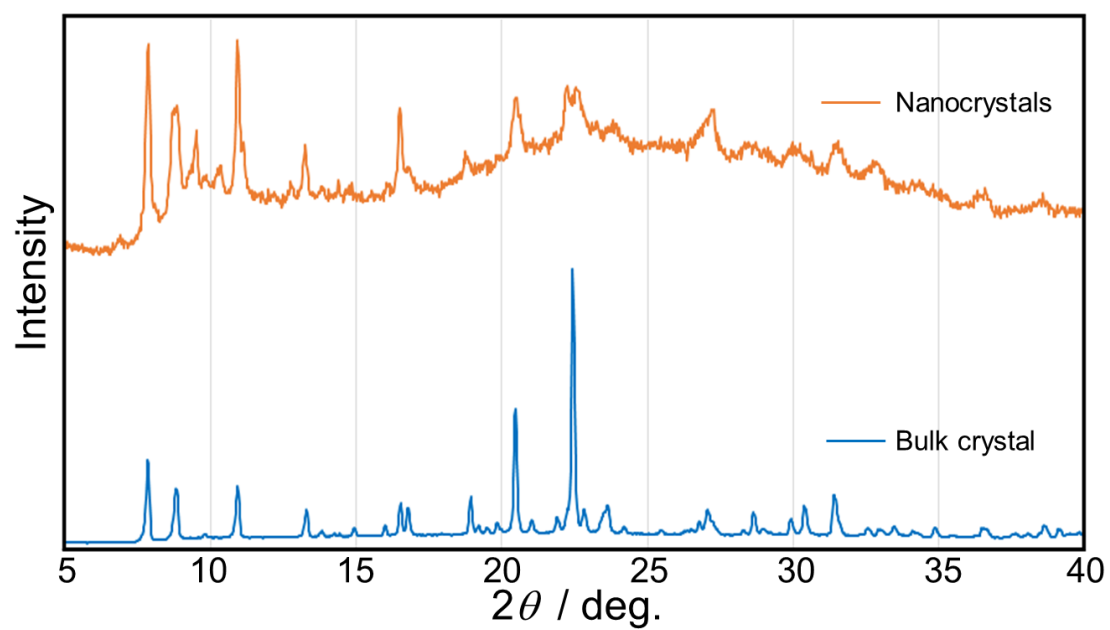


図 2.22 ビピリジルベンゼン高分子金属錯体の粉末法 XRD パターン

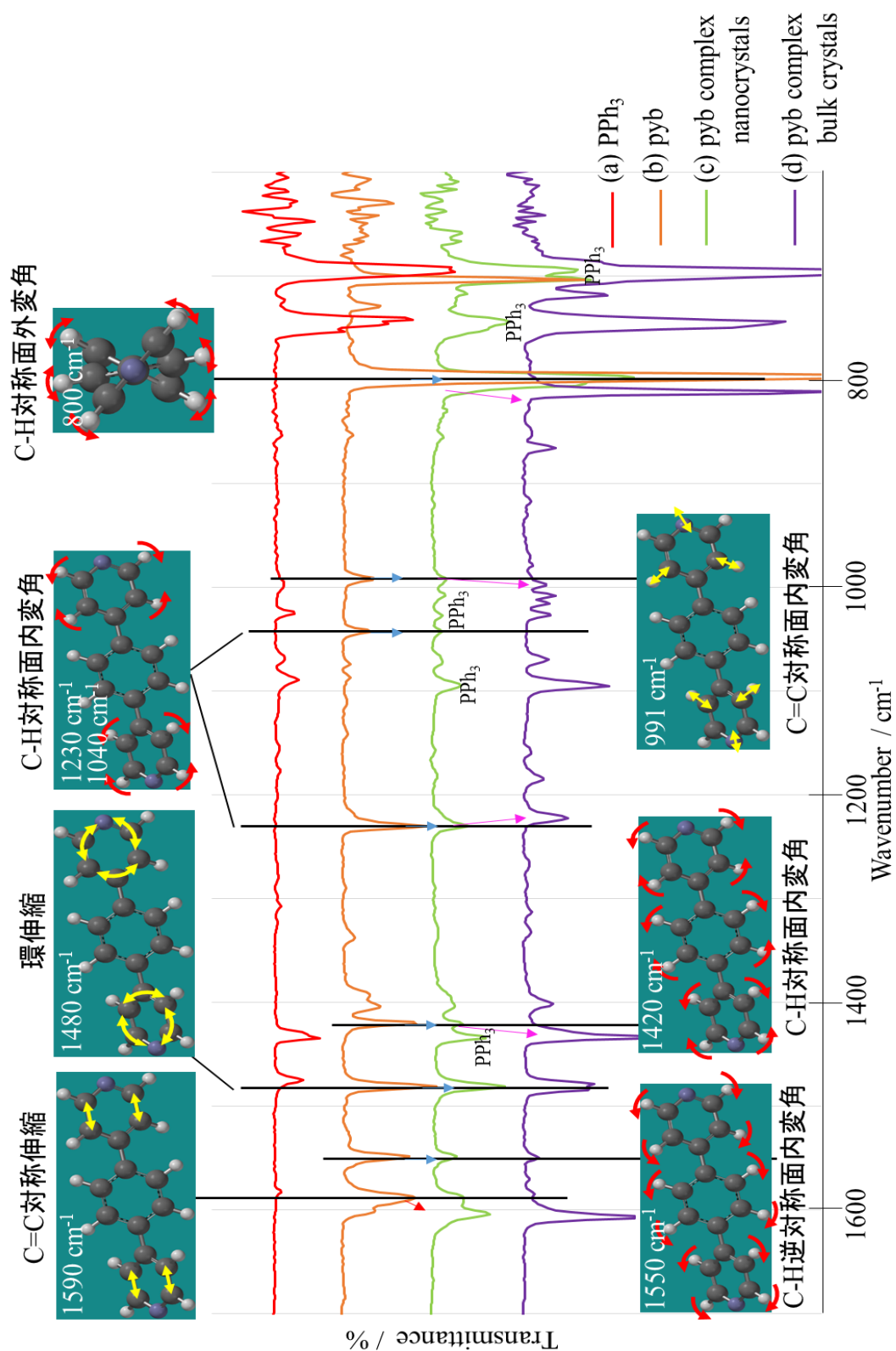


図 2.23 赤外吸収スペクトル：

(a)トリフェニルホスフィン，(b)ビピリジルベンゼン (pyb)，
ビピリジルベンゼン高分子金属錯体の(c)ナノ結晶，(d)バルク結晶

2.7 高分子金属錯体の光学特性評価

得られた高分子金属錯体のバルク結晶の室温における蛍光スペクトルを図 2.24 に示す。ビピリジン誘導体に依存して、発光色が変化した。高分子金属錯体群 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ は、ビピリジン誘導体(L)の π^* 軌道と二核ユニット $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2\}$ の銅(I)との MLCT 遷移状態に基づく発光を示す。すなわち、発光のエネルギーはビピリジン誘導体の π^* 軌道レベルに依存する⁹⁾。本研究で用いた高分子金属錯体群において、ビピリジン誘導体(L)の LUMO を DFT 計算で求め、ビピリジン誘導体の LUMO と高分子金属錯体の発光波長を比較した (表 2.9)。LUMO のエネルギー準位が高いほど、高分子金属錯体の発光は短波長シフトしており、この傾向は既報⁹⁾とも一致する。

次に、高分子金属錯体ナノ結晶の室温における蛍光スペクトルを図 2.25 に示す。バルク結晶と同様にビピリジン誘導体に依存して発光波長が変化した。しかし、バルク結晶と比べ、すべての高分子金属錯体において発光波長は長波長シフトしていることがわかった (表 2.9)。そこで、ビピリジルベンゼン高分子金属錯体とビピリジン高分子金属錯体について考察する。ビピリジルベンゼン (pyb) と 4,4'-ビピリジン (bpy) の LUMO 値は同じ (-1.7 eV) であり、高分子金属錯体バルク結晶における発光極大波長も同程度である。しかし、ビピリジン高分子金属錯体の発光スペクトルは、ナノ結晶化に伴い変化しなかったのに対し、ビピリジルベンゼン高分子金属錯体では 30 nm 程度長波長シフトした (図 2.26)。ビピリジンやビフェニルのように芳香環が連結した分子では、溶液中の基底状態における最安定構造は芳香環同士が捻れたコンフォメーションを取るのに対し、励起状態では構造緩和をして共平面型構造を取ることで π^* 軌道を安定化することが知られている (図 2.27)¹¹⁾。ビピリジルベンゼン高分子金属錯体のバルク結晶は硬い結晶構造をもつため構造緩和は起きないが、ナノ結晶では結晶構造がルーズになったことで励起状態において共平面型構造がとれる。すなわち、ナノ結晶では π^* 軌道が安定化したため、発光波長が変化したと考えられる (図 2.28)。また、他の高分子金属錯体のナノ結晶化に伴う発光スペクトル変化もビピリジルベンゼン高分子金属錯体と同様に結晶構造の変化が高分子金属錯体分子のコンフォメーションに影響したためだと推測される。

一方で、ビピリジン高分子金属錯体では、バルク結晶中およびナノ結晶中のどちらにおいても、ビピリジン配位子は基底状態で共平面型構造をとっているため、構造緩和が起きず発光スペクトルも変化しなかったと考えられる。

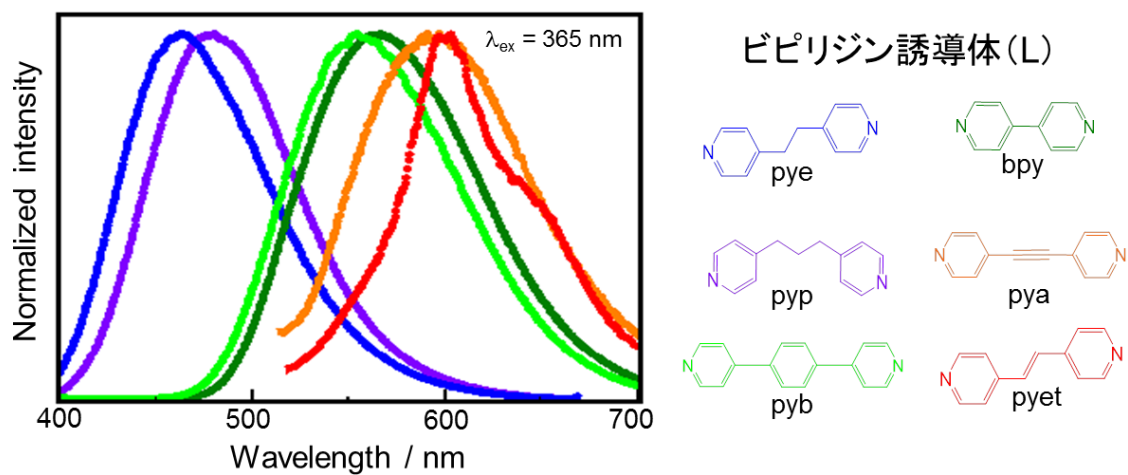


図 2.24 ビピリジン誘導体 (L) が異なる
高分子金属錯体バルク結晶の発光スペクトル

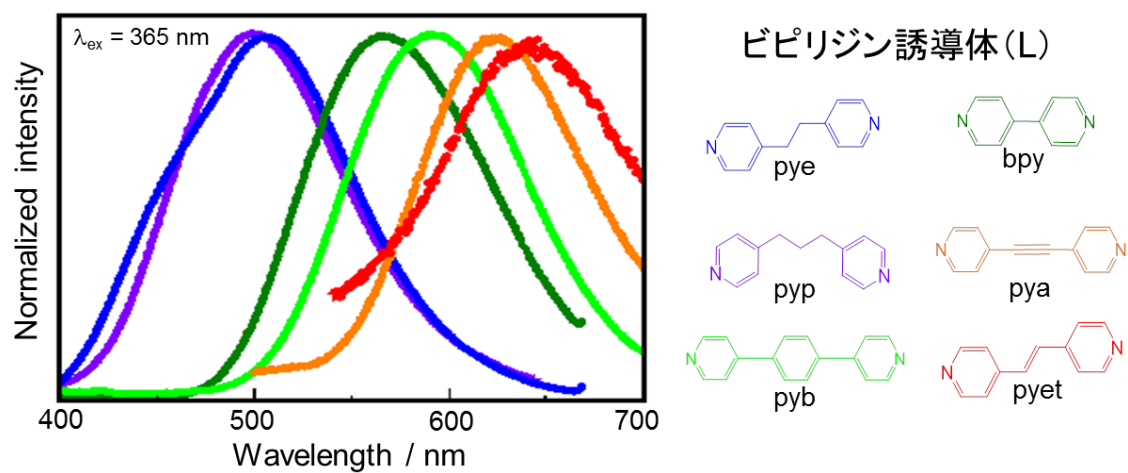


図 2.25 ビピリジン誘導体 (L) の異なる
高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトル

表 2.9 ビピリジン誘導体 (L) の異なる高分子金属錯体の LUMO 準位とバルク結晶およびナノ結晶の蛍光極大波長

ビピリジン誘導体(L)	LUMO	蛍光極大波長: λ_{bulk} (バルク結晶)	蛍光極大波長: λ_{nano} (ナノ結晶)	ピークシフト幅 $\lambda_{\text{nano}} - \lambda_{\text{bulk}}$
ビピリジルエタン (pye)	-0.7 eV	462 nm	506 nm	44 nm
ビピリジルプロパン (pyp)	-0.7 eV	476 nm	500 nm	24 nm
ビピリジルベンゼン (pyb)	-1.7 eV	555 nm	591 nm	36 nm
4,4'-ビピリジン (bpy)	-1.7 eV	565 nm	565 nm	$\cong 0$ nm
ビピリジルアセチレン (pya)	-1.5 eV	598 nm	625 nm	27 nm
ビピリジルエチレン (pyet)	-1.9 eV	598 nm	642 nm	44 nm

- Simulation soft: Spartan'14
- Condition: Equilibrium Geometry at Ground State with Density Functional B3LYP 6-31G* in Vacuum
- Total Charge: Neutral

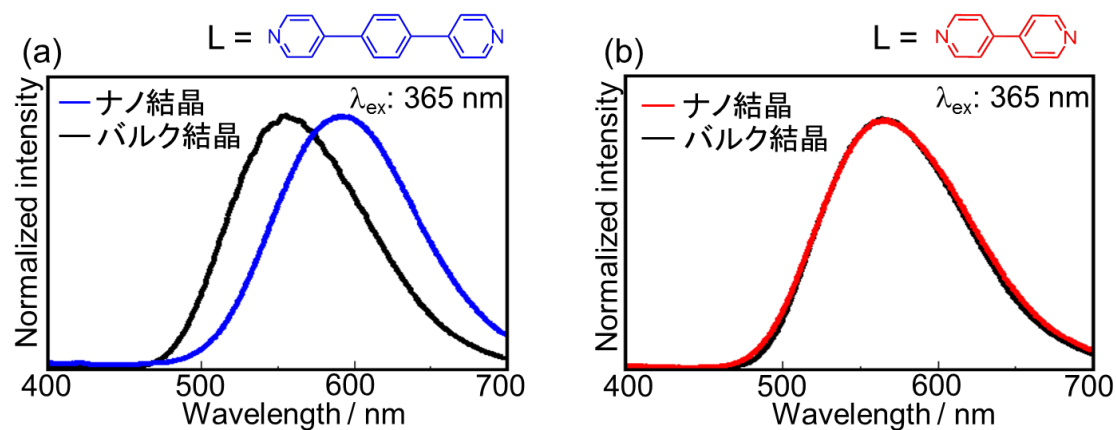
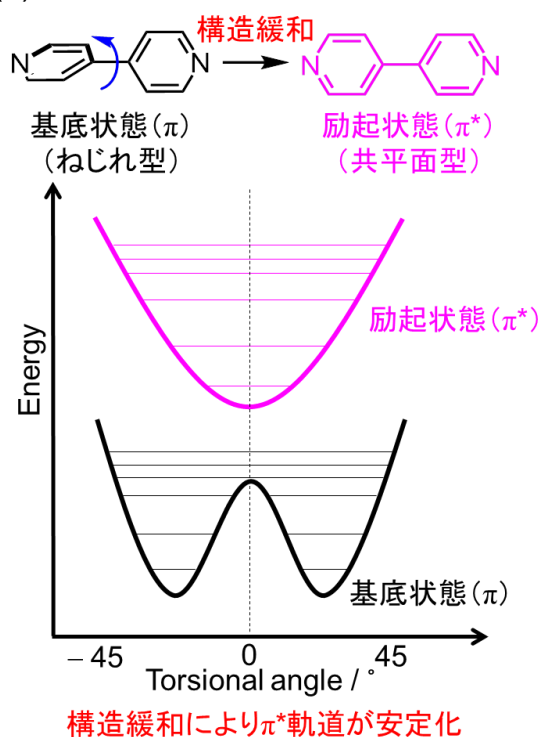


図 2.26 (a)ビピリジルベンゼン高分子金属錯体および
(b)ビピリジン高分子金属錯体の発光スペクトル

(a) 溶液状態



(b) 結晶状態

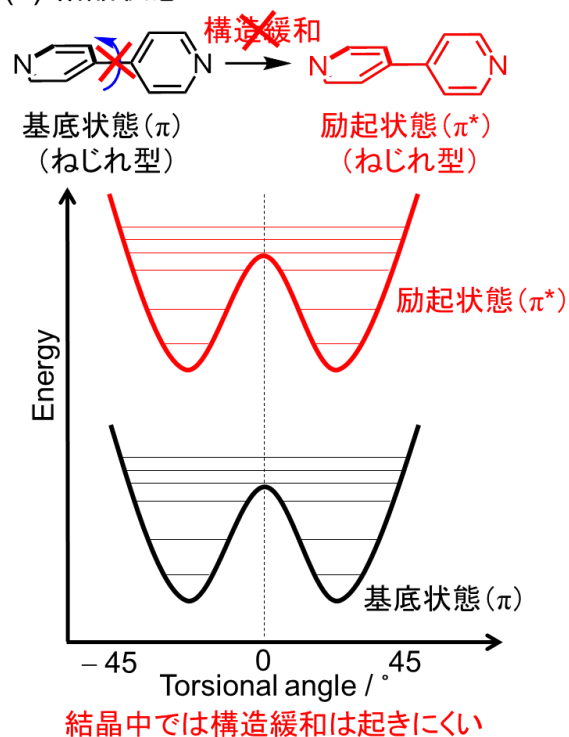


図 2.27 (a)溶液状態および(b)結晶状態における
ビピリジン配位子の π - π^* 電子状態

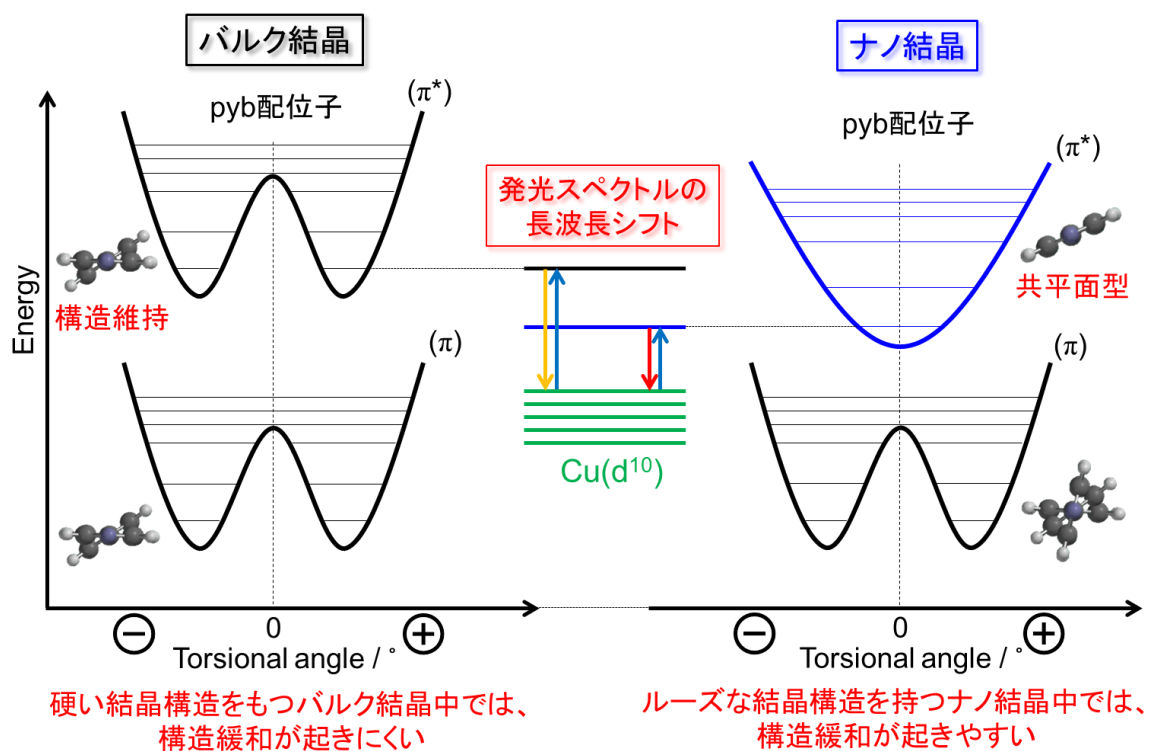


図 2.28 ビピリジルベンゼン高分子金属錯体における
ビピリジルベンゼン (pyb) 配位子の π - π^* 電子状態

2.8 まとめ

『ナノ固相反応法』を応用することで，高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ ($\text{L} =$ ビピリジン誘導体, $\text{X} = \text{Br, I}$) ナノ結晶の作製に成功した。また，ナノ結晶作製時における出発原料や系中に存在するアセトニトリルの濃度因子を変化させることで，高分子金属錯体ナノ結晶の形成メカニズムを考察した。

得られた高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトルは，対応するバルク結晶に比べて長波長シフトすることがわかった。構造解析の結果，回転自由度の高いビピリジン配位子を有する高分子金属錯体では，ナノ結晶化に伴い結晶構造がルーズになっており，発光過程において高分子金属錯体分子のコンフォメーションが変化し，その結果，光学特性にも影響を及ぼしたと考察した。

2.9 参考文献

- 1) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132 (1992).
- 2) H. Oikawa, H. Kasai and H. Nakanishi, *The Chemical Times*, **195**, 3 (2005).
- 3) H. Kasai, H. Oikawa, S. Okada and H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2597 (1998).
- 4) Z. Q. Tan, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, L1426 (2008).
- 5) K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa and H. Nakanishi, *Opt. Mater.*, **21**, 591 (2002).
- 6) R. Suzuki, T. Onodera, H. Kasai and H. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 06JH03 (2014).
- 7) R. Suzuki, T. Onodera, H. Kasai and H. Oikawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **621**, 150 (2015).
- 8) H. Kooijman, A. L. Spek, K. J. C. van Bommel, W. Verboom and D. N. Reinhoudt, *Acta Cryst.*, **C 54**, 1842 (1998)
- 9) H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, and N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **44**, 9667 (2005).
- 10) Á. J. Pérez-Jiménez, J. C. Sancho-García, and J. M. Pérez-Jordá, *J. Chem. Phys.*, **123**, 134309 (2005).
- 11) H. S. Im and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **88**, 7337 (1988).

第3章

金属イオンによる高分子金属錯体ナノ結晶の 表面修飾

3.1 緒言

本研究で用いた高分子金属錯体は、一次元に高分子鎖が伸長しており、結晶表面には配位不飽和な中心金属または配位子分子が露出している。そのため、有機結晶が結晶面に明確な反応活性点を持たないのに対し、高分子金属錯体結晶では化学修飾に基づいた極めて精緻な表面修飾と新たな物性探索・制御が可能となる（図 3.1）。さらに、ナノ結晶化により、比表面積が増大し、表面効果が顕著に発現することが期待できる。

本章では、第 2 章で作製したビピリジン高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ (bpy = 4,4'-ビピリジン) ナノ結晶について、結晶方位を決定し、プルシアンブルー (PB) ナノ粒子をプローブとして錯体ナノ結晶表面の化学種の同定を行った。さらに、金属イオンを用いた表面修飾を行い、その構造や光学特性の評価を行った。

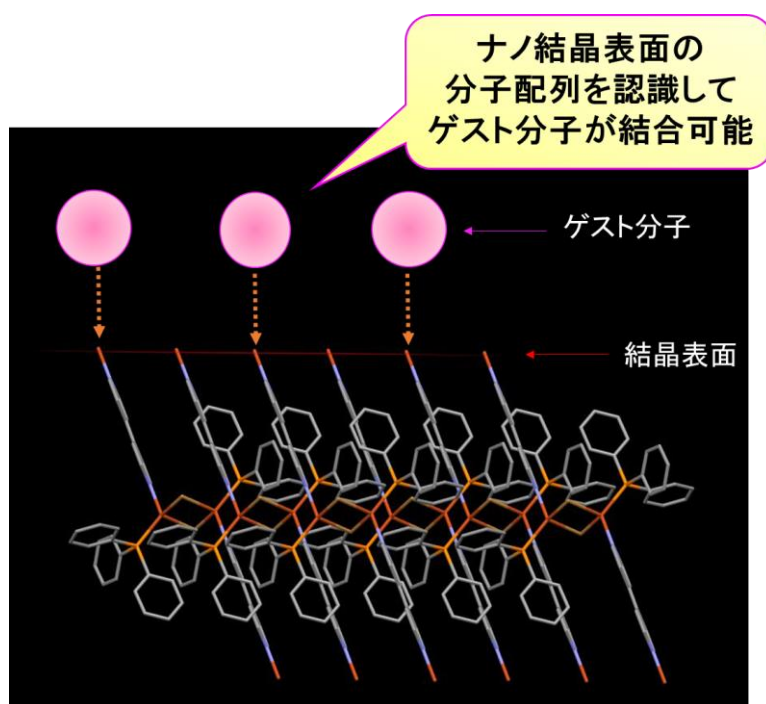


図 3.1 高分子金属錯体結晶の表面修飾の概念図

3.2 実験方法

DLS 測定, 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察, および粉末法 X 線回折 (XRD) 測定は第 2 章と同様に行った。

・透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

透過型電子顕微鏡 (FEI, Titan80-300) を用いて TEM 観察および電子線回折像の取得を行った。観察用サンプルは, 得られたナノ粒子水分散液をマイクログリッド上で乾燥させたものを使用した。加速電圧 300 kV, エミッション電流 15 μ A とした。EDS 元素マッピングは透過型電子顕微鏡 (FEI, Titan 3 G2 60-300) を用いて行った。加速電圧 60 kV, エミッション電流 15 μ A とした。

・発光スペクトル測定

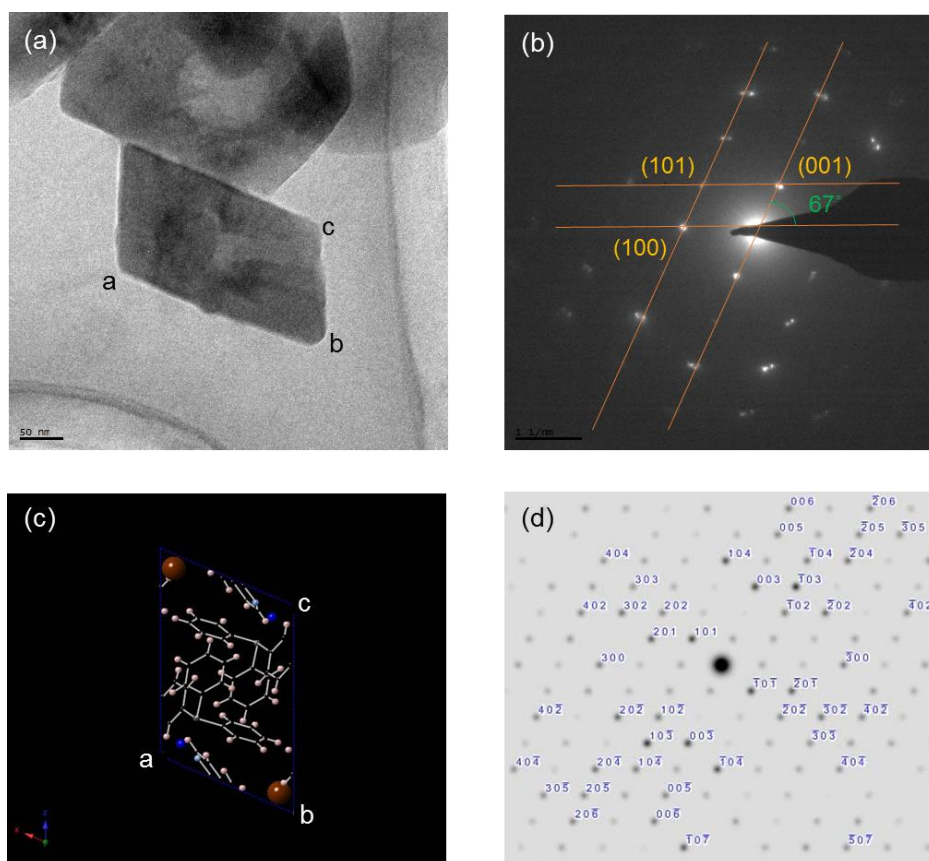
蛍光分光光度計 (日立, F-2500) を用いて, 分散液状態および粉末状態のサンプルについて測定を行った。励起光源は 150 W キセノンランプで, 励起波長は通常 365 nm とした。測定条件はスキャンスピード 240 nm/min, 励起側スリット 5.0 nm, 蛍光側スリット 5.0 nm, ホトマル電圧 420 V, レスポンス 0.1 s で行った。

・発光量子収率測定

全蛍光測定装置 (分光計器, IZ-CT-25TP) を用いて, 分散液および粉末試料について測定を行った。分散液は, 1 mm セルを用いて測定を行った。励起光源は 150 W キセノンランプ, 励起波長は通常 355 nm とした。

3.3 ビピリジン高分子金属錯体の TEM 観察および電子線回折測定

図 3.2(a)および図 3.2(b)にビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の TEM 像および電子線回折像を示す。図 3.2(b)のように、得られた電子線回折像の輝点にそって直線を引いたとき、その二直線の成す角は約 67° であった。この角度は(100)面と(001)面の成す角 β にと一致した。実際、結晶構造解析ソフト“Crystal Maker”および“Single Crystal”によりシミュレーションした電子線回折像（図 3.2(c)および図 3.2(d)）は図 3.2(b)と一致した。その結果、得られたナノ結晶は(010)面がファセットとして発達していることがわかった。これは高分子鎖が b 軸に平行に伸長しており、高分子末端がナノ結晶の(010)面にダングリングボンドとして露出していることを示唆する(図 3.3)。また、(100)面および(001)面は嵩高いトリフェニルホスフィンのフェニル基で覆われていることから、化学結合に基づく表面修飾は(010)面でのみ起こることが推測される。



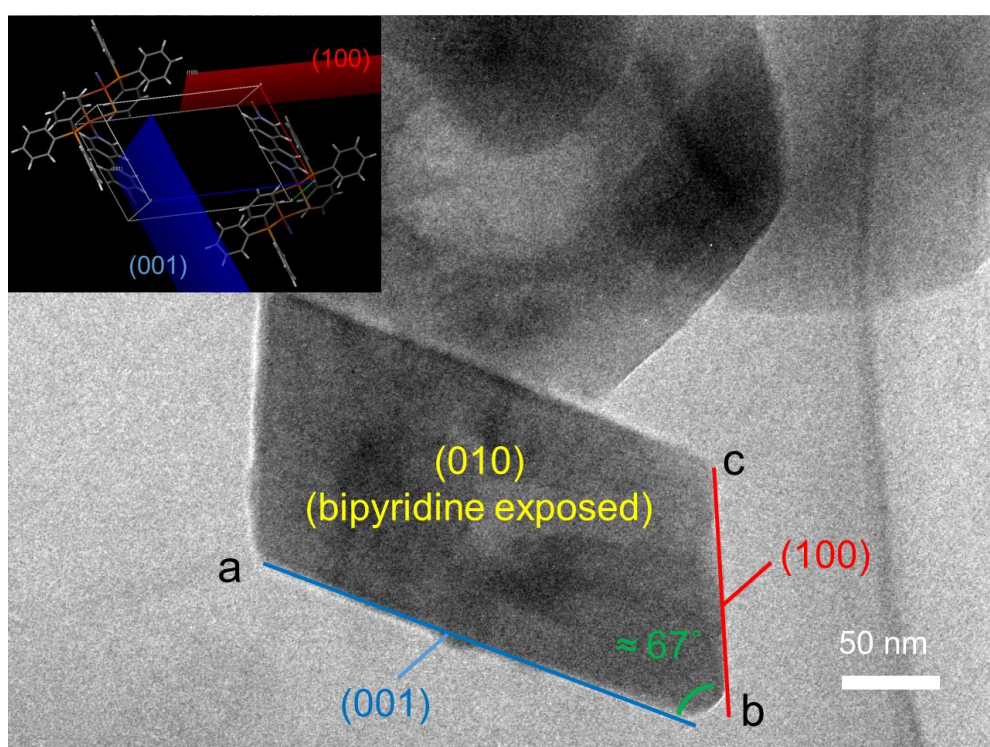


図 3.3 ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶表面における結晶方位

3.4 ナノ結晶中における高分子金属錯体の重合度

3.3 よりビピリジン高分子金属錯体はナノ結晶内で、高分子鎖が **b** 軸と平行に伸長し、高分子末端が(010)面に露出することが示唆された。そこで 3.4 では、ナノ結晶中のビピリジン高分子金属錯体の重合度を求めた。図 3.4(a)の SEM 像より粒子の外形を見積もると、図 3.4(b)のようにそれぞれの辺が約 $200 \times 40 \times 400$ nm のナノ結晶であることがわかった。X 線結晶構造解析からユニットセルあたりのビピリジン高分子金属錯体は 1 ユニットであり ($Z=1$)、また高分子鎖と平行な **b** 軸の格子定数は $b = 0.9282(3)$ nm である¹⁾。折り畳み鎖結晶^{2,3)}ではなく、伸びきり鎖結晶^{4,5)}であると仮定すると、このナノ結晶における重合度 (**b** 軸方向の繰り返し数) N は式 (1) で表すことができ、ナノ結晶の **b** 軸が成長するにつれ重合度は増大することを意味している。

$$\text{重合度 } N = \frac{\text{ナノ結晶の } b \text{ 軸の長さ (nm)}}{\text{ユニットセルの } b \text{ 軸の長さ (nm)}} = \frac{\text{ナノ結晶の } b \text{ 軸の長さ (nm)}}{0.9282 \text{ nm}} \quad \dots (1)$$

ナノ結晶の **b** 軸方向の長さが 40 nm のとき重合度は $N \div 43$ となる。さらに、このナノ結晶を表面修飾した場合、高分子末端は(010)面の表裏の 2 か所に露出するため、表面の影響を直接被るユニットは、全体の約 5% ($2/43 \div 0.05$) と見積もられる。

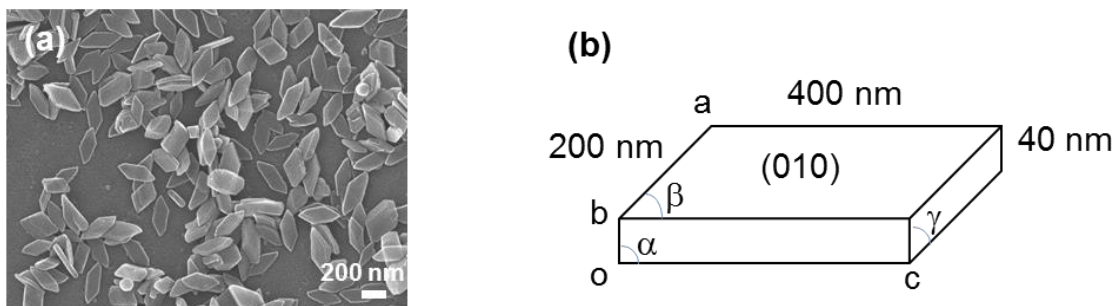


図 3.4 ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の(a)SEM 像と(b)外形

3.5 プルシアンブルー（PB）ナノ粒子による表面修飾

3.3 より、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶には(010)面にダングリングボンドとして高分子末端が露出していることが示唆された。また、高分子末端としては、銅(I)もしくは 4,4'-ビピリジン(bpy)のいずれかである可能性が高い。すなわち、銅(I)が露出している場合は有機物による修飾、bpy が露出している場合は金属イオン等の無機物により表面修飾が可能となる。3.5 では、近年、機能材料として幅広い分野で研究が行われているプルシアンブルー（PB）ナノ粒子⁶⁻¹⁶⁾を用いて、選択的表面修飾によるナノ結晶表面の化学構造の“可視化”を試みた（図 3.5）。

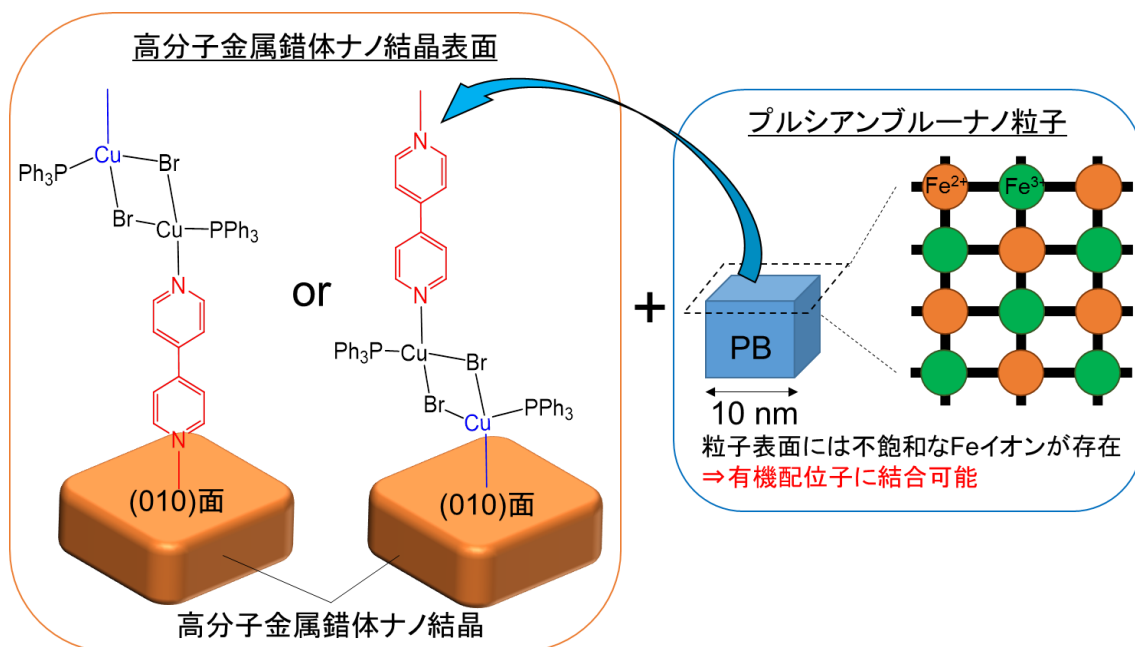


図 3.5 PB ナノ粒子による高分子金属錯体ナノ結晶の表面修飾

3.5.1 PB ナノ結晶の作製

プルシアンブルー (PB) ナノ粒子は文献¹⁷⁾を参考にして作製した。 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1.5 g, 3 mmol) の水溶液 (6 mL) と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.6 g, 4 mmol) の水溶液 (3 mL) を室温で混合すると瞬時に濃青色固体が析出し、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ を収率 97% で得た (図 3.6(a))。さらに、得られた $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (0.4 g, 0.35 mmol) を水 (8 mL) に懸濁させ、その懸濁液に $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (60 mg, 0.12 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌することで分散安定性の高い PB ナノ粒子を得た (図 3.6(b))。

Fe^{2+} と Fe^{3+} の塩を混合しただけでは、得られる濃青色固体の分散安定性は非常に悪いことが知られており、実際に作製しても、図 3.7(a) に示すように沈澱した。PB ナノ粒子の表面には約 15 mol% の鉄の不飽和結合があり、この不飽和結合を適当なイオンやアミン類で表面を保護すると分散安定性が向上する。文献¹²⁾では、得られた分散安定性の悪い PB ナノ粒子に原料である $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を少量加えることで分散安定性の向上を達成している。本研究でも、15 mol% の 1/3 の程度 (仕込み量から換算) を $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ で保護することで図 3.7(b) に示すように分散安定性を担保した。また、得られた PB ナノ粒子のサイズは SEM 観察から約 10 nm 程度であることがわかった (図 3.7(c))。

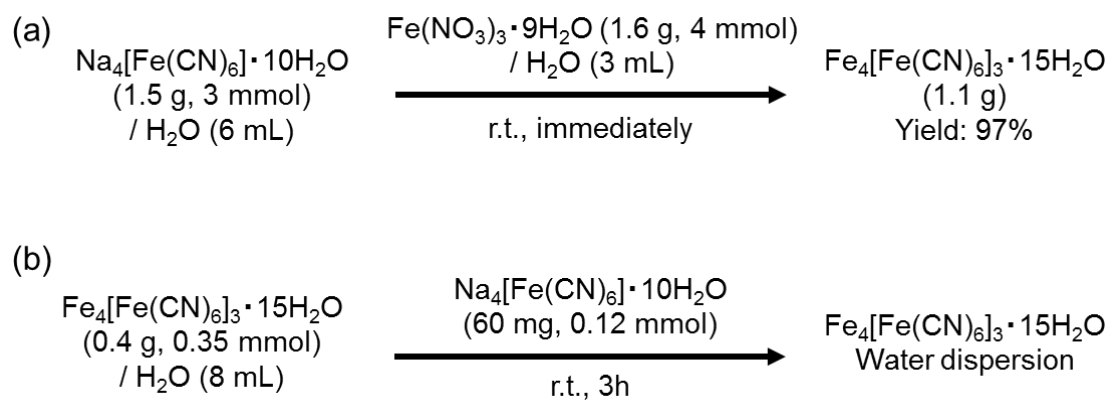


図 3.6 PB ナノ粒子の合成スキーム

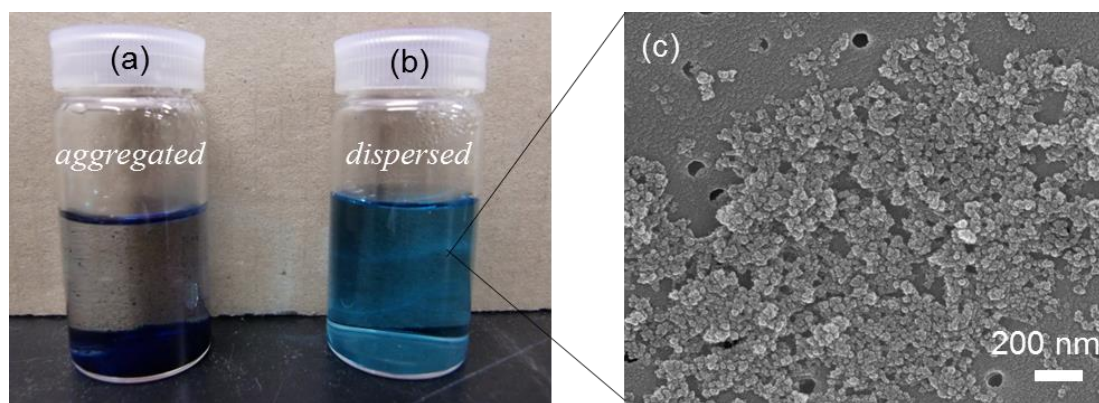


図 3.7 表面処理を施す(a)前および(b)後の PB ナノ粒子分散液
および(c)作製した PB ナノ粒子の SEM 像

3.5.2 PB ナノ粒子によるビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の表面修飾

ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶分散液と 3.5.1 で作製した PB ナノ粒子分散液を混合することで表面修飾を試みた。実際には、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶 (1 μmol) の水分散液 10 mL と PB ナノ粒子 (0.2 μmol) の水分散液 30 μL を混合した。得られた PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶分散液を遠心分離後、沈殿物を水 10 mL に再分散した。

表 3.1 に得られた PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶分散液の粒径 (DLS 測定) 及びゼータ電位を示す。PB ナノ粒子修飾前に比べ、修飾後の高分子金属錯体ナノ結晶はサイズが 100 nm 程度大きく、ゼータ電位は正から負に反転することから、高分子金属錯体ナノ結晶は PB ナノ粒子で複合化され、表面状態が変化することが示唆される。

	Average size	Zeta potential
PB修飾-高分子金属錯体ナノ結晶	340 nm	-30 mV
高分子金属錯体ナノ結晶	230 nm	+40 mV
PBナノ粒子	10 nm	≈ 0 mV

表 3.1 PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の
粒形 (DLS 測定) およびゼータ電位

3.5.3 PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の構造評価

PB ナノ粒子を加える前後のビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像をそれぞれ図 3.7(a), (b)に示す。PB ナノ粒子添加後はビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の結晶表面に 10 nm 程度のナノ粒子が吸着していることがわかった。また、図 3.7(c), (d)から PB ナノ粒子は(010)面の二面にのみ選択的に吸着していることがわかった。

さらに、TEM 像および元素マッピング (図 3.8) においてもビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶 (銅：緑色) の(010)面に PB ナノ粒子 (鉄：赤色) が多く吸着している様子が観察され、PB ナノ粒子の選択的吸着が支持された

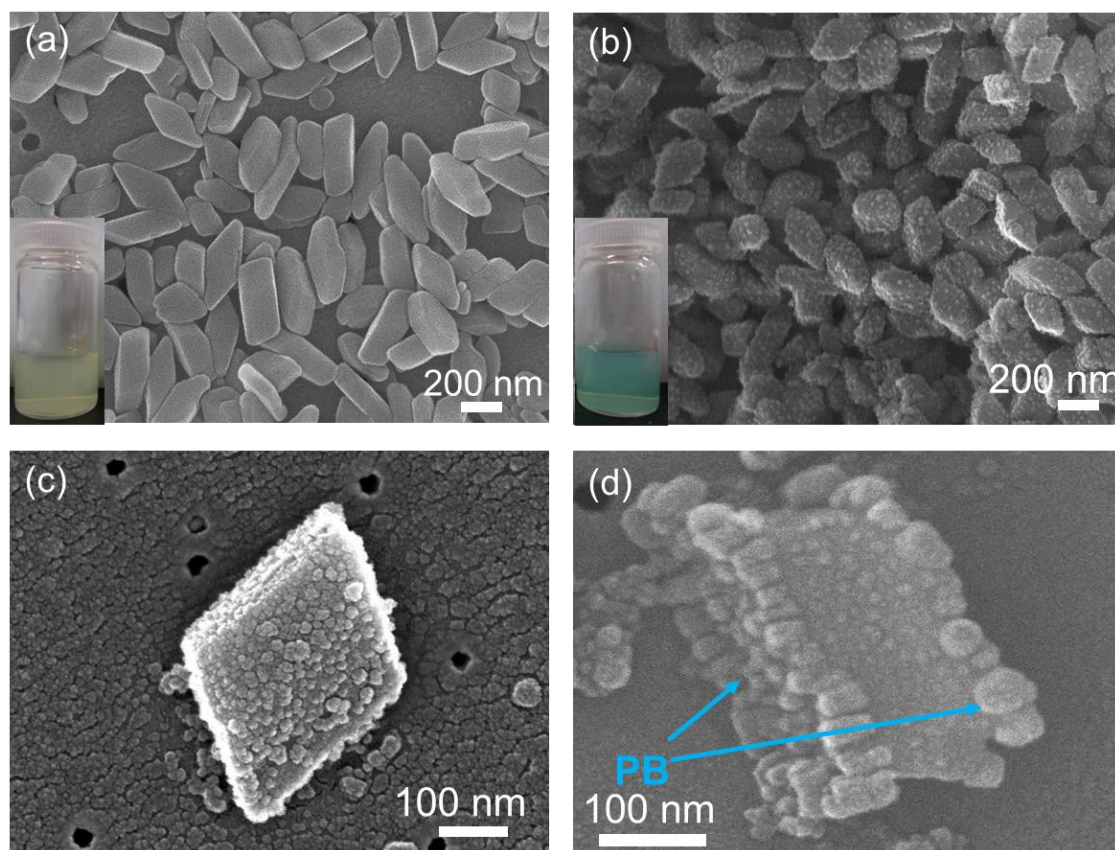


図 3.7 (a)PB 修飾前の高分子金属錯体ナノ結晶および
(b,c,d)PB 修飾後の高分子金属錯体ナノ結晶
(挿入写真は得られたナノ結晶の分散液)

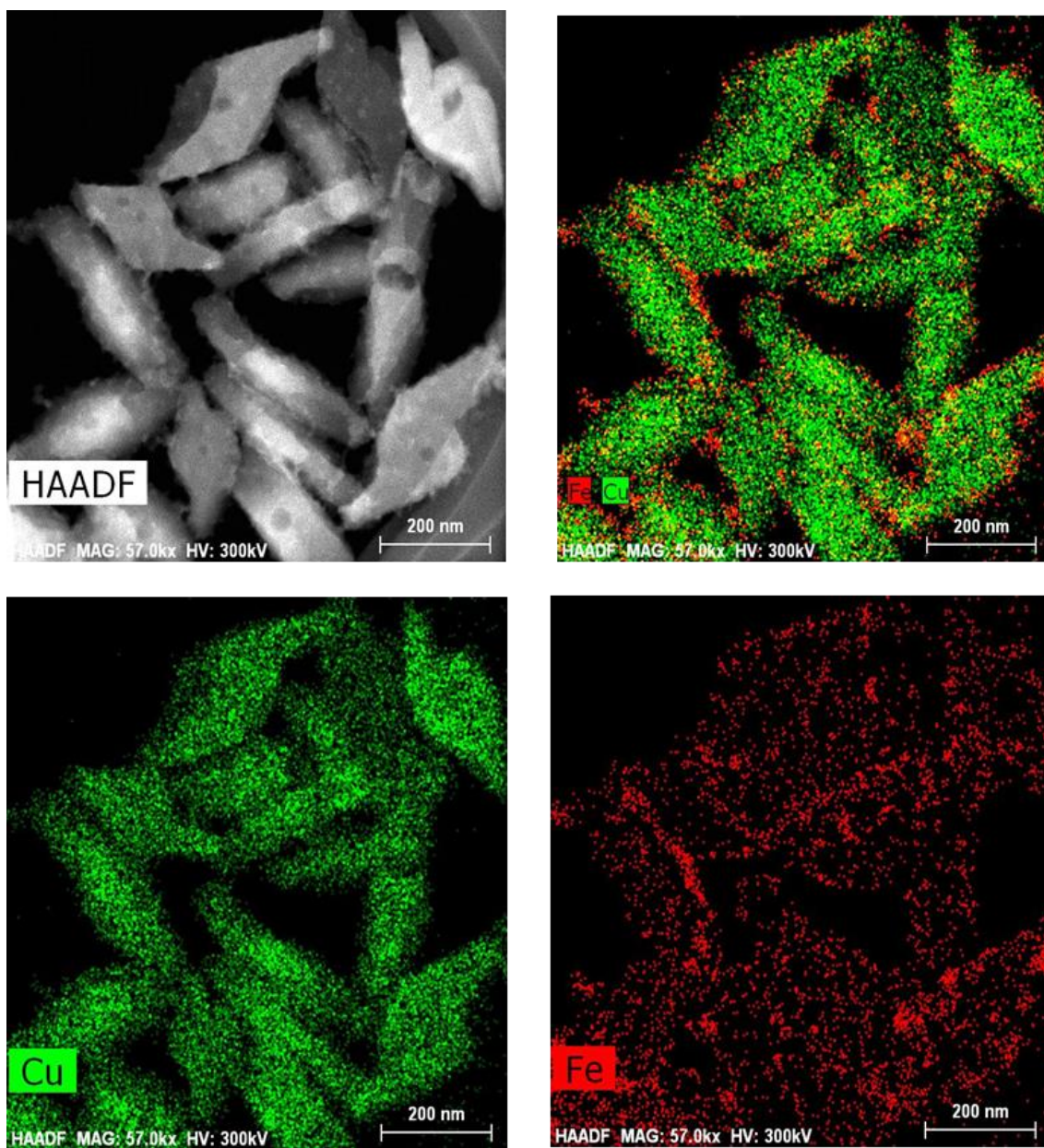


図 3.8 PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の TEM 像および EDS マッピング

3.3 における TEM 観察および電子線回折測定から、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の表面は、4,4'-ビピリジンが露出した(010)の両面とトリフェニルホスフィン (PPh_3) のフェニル基で覆われた(001)面および(100)面で構成されている。仮に PB ナノ粒子の吸着が物理吸着だとすれば、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の面に関係なく吸着するはずだが、実際には選択的に(010)面にのみ吸着している。すなわち、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶への PB ナノ粒子の選択的吸着は、図 3.9 に示すようにビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶表面に露出した 4,4'-ビピリジンの窒素配位子が PB ナノ粒子表面の不飽和な鉄イオンに配位する、いわゆる化学結合に基づく化学吸着であると考えられる。言い換えれば、この選択的表面修飾は、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の(010)面は高分子末端として銅(I)ではなく 4,4'-ビピリジンが露出していることを意味しており、高分子金属錯体ナノ結晶表面の化学構造の“可視化”に成功したと言える。

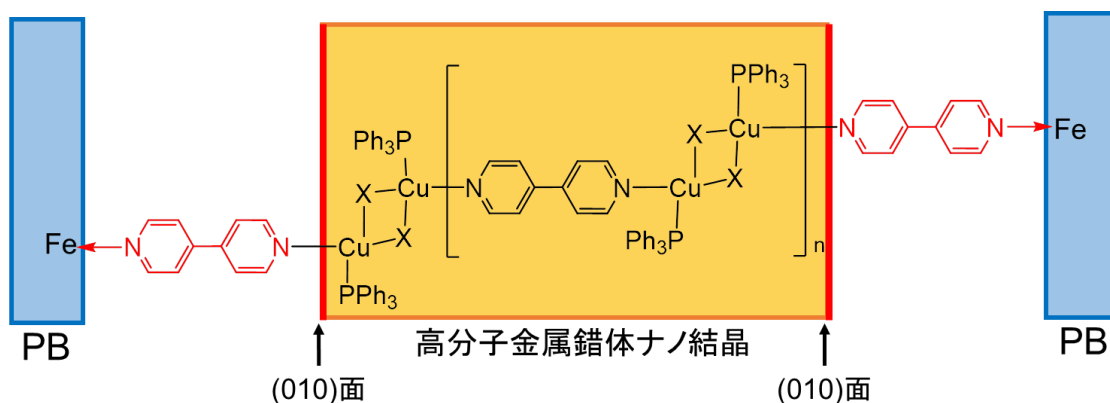


図 3.9 PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の化学構造

3.5.4 PB 修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性評価

PB ナノ粒子修飾前後のビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の蛍光スペクトルを図 3.10 に示す。PB ナノ粒子で表面修飾しても蛍光スペクトルは変化しなかった。高分子金属錯体の発光波長はビピリジン誘導体の π^* 軌道のエネルギー準位に依存するが、PB 粒子-高分子金属錯体ナノ結晶の表面において高分子末端の 4,4'-ビピリジンは PB ナノ粒子の鉄イオンに非結合電子対で配位することから、 π^* 軌道への影響は小さく光学特性は大きく変化しなかったと考えられる。

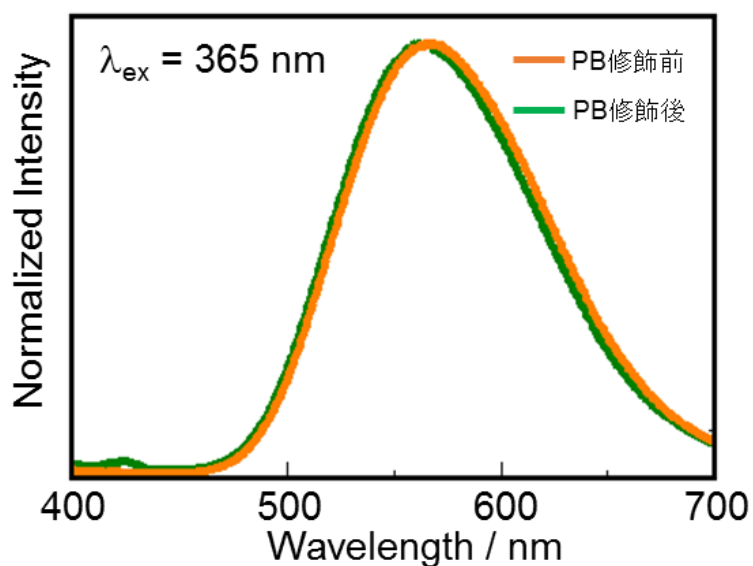


図 3.10 PB 修飾前後における高分子金属錯体ナノ結晶の蛍光スペクトル

3.6 他の金属イオンによる表面修飾

ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶表面には 4,4'-ビピリジンが露出していることが明らかになったことから、ナノ粒子だけでなく、金属イオンによる表面修飾を試みた。高分子金属錯体ナノ結晶 (1 μmol) の水分散液 10 mL に金属塩 (1 μmol) を加え、分散安定性の観察および蛍光スペクトル測定を行った。

結果を表 3.2 に示す。1 族 (Li, Cs), 2 族 (Mg), 9 族 (Co), 12 族 (Zn, Cd), 13 族 (Al) の金属塩を加えたとき、高分子金属錯体ナノ結晶は凝集し、蛍光強度はほとんど変化しなかった。

また、11 族である銀塩を添加したときは凝集物の色が変わり、特に AgNO_3 と AgClO_4 の添加では、発光が観測されなかった。これは、酸化力の強い銀イオンが高分子金属錯体ナノ結晶を分解したためであると考えられる。

10 族の金属塩を添加したときは、分散安定性に変化はなく、また発光挙動は変化しなかった。すなわち高分子金属錯体ナノ結晶との相互作用は強くないと考えられる。

8 族の鉄イオンを添加すると、分散液の色の変化および発光強度の低下を観測した。鉄イオンも還元力の強いものは、高分子金属錯体ナノ結晶を分解すると考えられる。すなわち、ほとんどの金属塩は高分子金属錯体ナノ結晶を凝集させるか、分解してしまうことが分かった。

一方で、7 族 (Mn) の塩の添加時には、特に $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ において、分散安定性を担保し、発光強度の増大を観測した (図 3.11(a))。発光量子収率も 18% から 26% へと向上していた。また、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の添加前後の粉末法 XRD パターンには変化がなく (図 3.11(b))、SEM 観察でもナノ結晶の形状は保たれていた (図 3.11(c))。つまり、Mn イオンがビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の(010)面に吸着し、高分子金属錯体ナノ結晶表面のキラーサイトによる失活を抑制したためであると考えられる。Mn, Fe, Co, Ni は六配位のアクア錯体 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) を形成しやすく、金属塩を水分散液に加えた時点で錯化する¹⁸⁾。また、二価の陽イオンが形成する錯体の安定度定数に関する序列である Irving-Williams 系列から、 $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ の順で安定度定数が変化する¹⁹⁾。この序列は Mn^{2+} の錯体は置換活性であり、容易に他の配位子と置換可能であることを表している。すなわち、図 3.11(d) に示すように、分散液中でアクア錯体となった $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の水配位子が、高分子金属錯体ナノ結晶表面の 4,4'-ビピリジンと置換され、ナノ結晶表面上で錯化していると考えられる。すなわち、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯体がエンドキャップ分子として高分子金属錯体ナノ結晶表面に存在している。また、10 族の Ni と高分子金属錯体ナノ結晶と相互作用が大きいこと、Irving-Williams の安定度系列から Ni^{2+} は置換不活性であり、錯化した $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が高分子金属錯体ナノ結晶表面と反応しないためと考えられる。

表 3.2 金属塩添加後のビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の分散状態と発光特性変化

Group 1 (Li, Cs) and 2 (Mg)

金属塩	分散状態 (30分後)	発光挙動
LiCl	凝集	変化なし
LiSO ₄ ·H ₂ O	凝集	変化なし
LiNO ₃	凝集	変化なし
LiCO ₃	凝集	変化なし
CsCl	凝集	変化なし
CsI	凝集	変化なし
MgSO ₄ ·7H ₂ O	凝集	変化なし

Group 11 (Ag)

金属塩	分散状態 (30分後)	発光挙動
Ag ₂ SO ₄	凝集	変化なし
AgNO ₃	凝集	消光
Ag(CH ₃ COO)	凝集	変化なし
Ag(CF ₃ COO)	凝集	変化なし
AgClO ₄	凝集	消光

Group 7 (Mn) , 8 (Fe) and 9 (Co)

金属塩	分散状態 (30分後)	発光挙動
MnCl ₂ ·4H ₂ O	凝集	変化なし
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	分散	発光強度増大
FeCl ₂ ·4H ₂ O	溶解	消光
FeSO ₄ ·7H ₂ O	分散	変化なし
FeCl ₃	溶解	消光
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O	溶解	消光
CoSO ₄ ·7H ₂ O	凝集	変化なし

Group 12 (Zn, Cd) and 13 (Al)

金属塩	分散状態 (30分後)	発光挙動
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	凝集	変化なし
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	凝集	変化なし
Cd ₂ (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	凝集	変化なし
CdClO ₄	凝集	変化なし
AlCl ₃ ·6H ₂ O	凝集	変化なし

Group 10 (Ni, Pd)

金属塩	分散状態 (30分後)	発光挙動
NiCl ₂	分散	変化なし
NiSO ₄ ·6H ₂ O	分散	変化なし
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	分散	変化なし
PdCl ₂	分散	変化なし
Na ₂ PdCl ₄	分散	変化なし
PdAc ₄	分散	変化なし

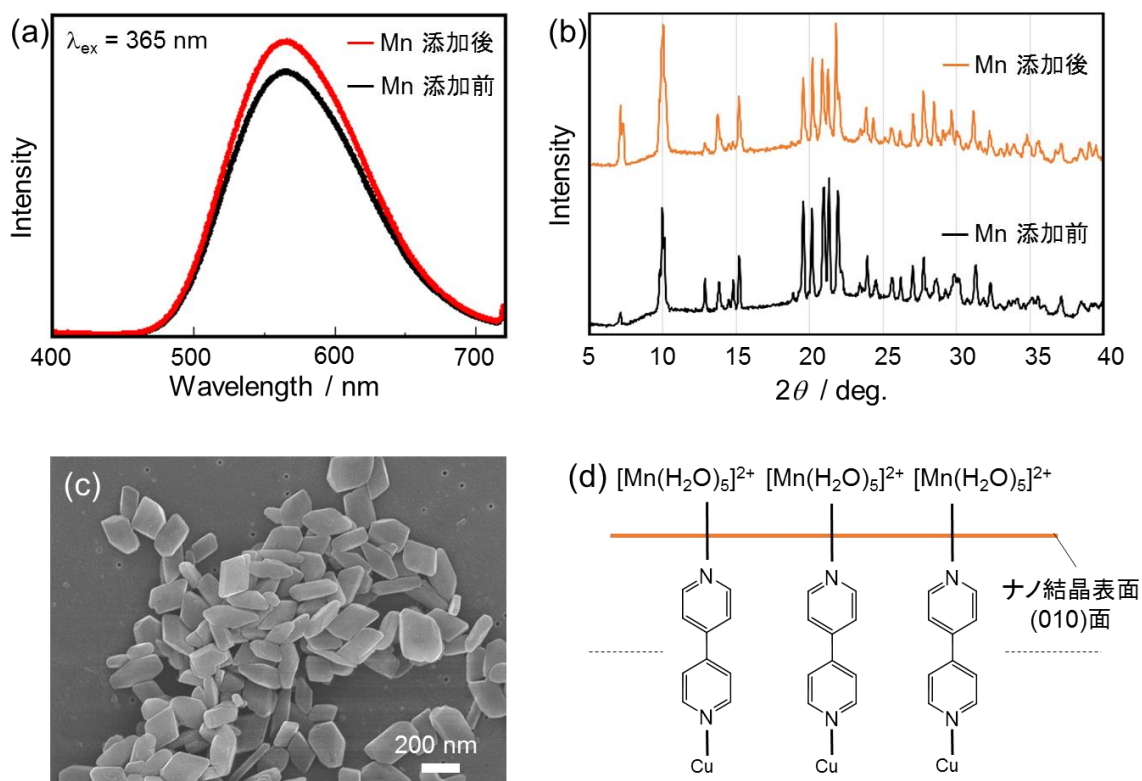


図 3.11 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 添加前後におけるビピリジン高分子金属錯体の
(a)発光スペクトルおよび(b)粉末法 XRD パターン

(c) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 添加後のビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像,
(d)ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の Mn によるエンドキャップの概念図

3.7 まとめ

ビピリジン高分子金属錯体について表面解析を行い，さらにプルシアンブルー（PB）ナノ粒子および金属イオンによる表面修飾を行った。

第 2 章で得られたビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ (bpy = 4,4'-ビピリジン)ナノ結晶の結晶方位を TEM 観察および電子線回折測定により決定した。さらに，表面に配位不飽和な鉄イオンが露出した PB ナノ粒子がビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の(010)面に吸着することから，4,4'-ビピリジンが高分子末端としてナノ結晶表面に露出していることが示唆された。すなわち，PB ナノ粒子をプローブとしてナノ結晶表面の化学構造の“可視化”に成功した。

さらに，金属塩として $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を添加したところ蛍光強度の増大を観測した。水中で配位子交換により生成したマンガンアクア錯体 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ がナノ結晶表面の 4,4'-ビピリジンと反応することで表面が保護されたものと推測した。

3.8 参考文献

- 1) H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, and N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **44**, 9667 (2005).
- 2) P. H. Till, *J. Polymer Sci.*, **24**, 301 (1957).
- 3) A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
- 4) M. Hikosaka and S. Tamaki, *J. Phy. Soc. Jpn.*, **50**, 638 (1981).
- 5) M. Hikosaka and T. Seto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L332 (1982).
- 6) M. Ware, *J. Chem. Educ.*, **85**, 612 (2008).
- 7) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter and A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **16**, 2704 (1977).
- 8) V. D. Neff, *Electrochem. Soc.*, **125**, 886 (1978).
- 9) S. Hara, H. Shiozaki, A. Omura, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Tokumoto, M. Yamada, A. Gotoh, M. Kurihara and M. Sakamoto, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 104002 (2008).
- 10) T. Matsuda and Y. Morimoto, *Appl. Phys. Exp.*, **4**, 047101 (2011).
- 11) Y. Morimoto, M. Takachi, Y. Kurihara and T. Matsuda, *Appl. Phys. Exp.*, **5**, 041801 (2012).
- 12) F. Ricci, A. Amine, G. Palleschi and D. Moscone, *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 165 (2003).
- 13) A. A. Karyakin, E. A. Puganova, I. A. Budachov, I. N. Kurochkin, E. E. Karyakina, V. A. Levchenko, V. N. Matveyenko and S. D. Varfolomeyev, *Anal. Chem.*, **76**, 474 (2004).
- 14) 入江正浩監修, 機能性色素の応用, シーエムシー出版, 2002 年
- 15) A. Kitajima, H. Tanaka, N. Minami, K. Yoshino and T. Kawamoto, *Chem. Lett.*, **41**, 1473 (2012).
- 16) S. S. Kaye and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6506 (2005).
- 17) A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake and M. Kurihara, *Nanotechnol.*, **18**, 345609 (2007).
- 18) J. Burgess, *Ions in Solution, Basic Principles of Chemical Interactions*; Horwood Pub. United Kingdom (1999).
- 19) H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, **162**, 746 (1948).

第 4 章

有機分子による高分子金属錯体ナノ結晶の 表面修飾

4.1 緒言

第 3 章では、第 2 章で作製したビピリジン高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ (bpy = 4,4'-ビピリジン) ナノ結晶を用いて、金属ナノ粒子や金属イオンによる表面修飾を行った。特に、プルシアンブルー (PB) ナノ結晶が高分子金属錯体ナノ結晶の二面にのみ選択的に吸着したことから、ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の(010)面にはビピリジン配位子が露出しており、また化学結合による表面修飾が可能であることを見出した。

本章では、高分子金属錯体ナノ結晶の表面に 4,4'-ビピリジンが露出していることを考慮し、二種類の表面修飾を試み、光学特性を検証した。1 つ目は、フェニルアゾピリジン高分子金属錯体の成長停止剤として用いることでビピリジン配位子の置換による光応答性の付与を試みた。2 つ目は、ハロゲン化アルキルによりビピリジン配位子の四級化による機能化を試みた。

4.2 実験方法

DLS 測定, 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察, および粉末法 X 線回折 (XRD) 測定は第 2 章と同様に行った。

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察, 発光スペクトル測定および発光量子収率測定は第 3 章と同様に行った。

・フェニルアゾピリジンおよびヨードブチルアゾベンゼンの光異性化反応

光源として 500 W の超高圧水銀ランプ (ウシオ電機株式会社製) を用い, バンドパスフィルター (Edmund Optics, U-330) およびガラスフィルター (Schott AG, FGL400S) を透過した光をそれぞれ紫外光および可視光として照射した。

4.3 アゾピリジンによる表面修飾

配位サイトを持つアゾピリジンにより高分子金属錯体ナノ結晶の表面修飾を試みた。ナノ固相反応法で作製したビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶表面には、高分子末端として 4,4'-ビピリジンが露出している。そこで、ナノ固相反応法において、配位サイトを持つアゾピリジンを予め加えて高分子金属錯体ナノ結晶を作製すれば、アゾピリジンが高分子金属錯体の成長停止剤として働き、アゾピリジンが高分子末端として露出するのではないかと考えた。

4.3.1 フェニルアゾピリジンの合成

アゾピリジン誘導体は、ピリジン環の 3 位にアゾ基を持つ誘導体は安定した光異性化を示すが、4 位にアゾ基を持つ誘導体は窒素原子による何らかの電子的影響により *cis* → *trans* 光異性化を示さない¹⁾ため、本研究では 3 位にアゾ基を持つ誘導体を対象に合成した。

i) 3-フェニルアゾピリジン

ピリジン環の 3 位に窒素を有する 3-フェニルアゾピリジンを文献¹⁾に従い合成した。図 4.1(a)に合成スキームを示す。磁気攪拌子を備えた 4 つ口フラスコ (300 mL) に、水酸化ナトリウム (12.5 g, 312 mmol) と水 (12.5 mL) を入れ、約 50 wt% 水溶液を調整した。そこに 3-アミノピリジン (2 g, 21.2 mmol) のピリジン溶液 (25 mL) を加え、この溶液を 80°C に加熱した後、ニトロソベンゼン (3 g, 28 mmol) のピリジン溶液 (50 mL) を滴下漏斗で 80 分かけて加えた。滴下後、薄黄色だった溶液の色は褐色に変化した。滴下終了後、溶液の温度を室温まで戻し、分液漏斗に移し、合計 150 mL のトルエンを使い抽出を 2 回行った。さらに、抽出により得られた有機層 (ピリジンおよびトルエンの混合溶媒) に飽和食塩水を加え分液操作を 2 回行うことでピリジンを除去した。得られたトルエン層は、硫酸マグネシウムを添加して 1 日乾燥した。硫酸マグネシウムを綿栓濾過で除去した後、溶媒を減圧留去した結果、褐色粉末を得た (粗収量: 3.75 g)。この褐色粉末をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=2:1) で精製し、橙色固体を得た。さらに、ヘキサンで再結晶し橙色結晶を得た。収率は 60% (2.35 g, 12.8 mmol) であった。表 4.1 に ¹H NMR スペクトルデータを示す。

ii) 3- (4-クロロフェニル) アゾピリジン

3- (4-クロロフェニル) アゾピリジンを文献²⁾を参考に合成した。合成スキームを図 4.1(b)に示す。磁気攪拌子を備えた二口フラスコ (50 mL) に、3-アセトアミドピリジン (1.37 g, 10 mmol) , 炭酸カリウム (1.38 g, 10 mmol) , 水酸化ナトリウム (1.60 g, 40 mmol) およびトリス{2-(2-メトキシメチル)エチル}アミン (1.29 g, 64 mmol) と *p*-キシレン (15 mL) を加えた。この溶液を 100°C に加熱し、一時間後に 4-クロロニトロベンゼン (1.57 g, 10 mmol) を加えた後、160°C で 8 時間攪拌をした結果、反応溶液は薄黄色から黒色に変化した。その後、熱時濾過し、溶媒を減圧留去した結果、褐色固体を得た。この褐色粉末をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1) で精製し、橙色固体を得た。さらに、ヘキサンで再結晶し橙色結晶として 3- (4-クロロフェニル) アゾピリジンを得た。収率は 3% (76 mg, 0.3 mmol) で得られた。表 4.2 に ¹H NMR スペクトルデータを示す。

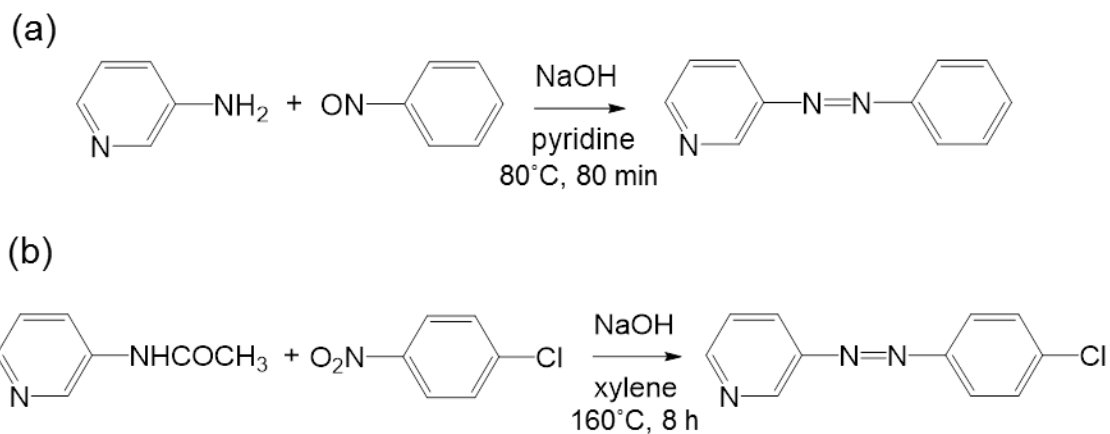


図 4.1 (a) 3-フェニルアゾピリジンおよび
(b) 3-(4-クロロフェニル)アゾピリジンの合成スキーム

表 4.1 3-フェニルアゾピリジンの ^1H NMR スペクトルデータ

^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3)

δ	7.44 (m, 1H, Py-H)
	7.53 (m, 3H, Ph-H)
	7.95 (m, 2H, Ph-H)
	8.15 (m, 1H, Py-H)
	8.71 (m, 1H, Py-H)
	9.20 (m, 1H, Py-H)

表 4.2 3-(4-クロロフェニル)アゾピリジンの ^1H NMR スペクトルデータ

^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3)

δ	7.45 (m, 1H, Py-H)
	7.51 (m, 2H, Ph-H)
	7.91 (m, 2H, Ph-H)
	8.19 (m, 1H, Py-H)
	8.71 (m, 1H, Py-H)
	9.19 (m, 1H, Py-H)

4.3.2 フェニルアゾピリジンの光応答性

一般的に、アゾピリジンの *trans* 体から *cis* 体へと異性化させる紫外光は、 $\pi-\pi^*$ 遷移に対応しており、逆に、*cis* 体から *trans* 体へと異性化させる可視光は、 $n-\pi^*$ 遷移に対応していることが知られている¹⁾。各フェニルアゾピリジン誘導体の光照射前後の UV-vis 吸収スペクトル変化を図 4.2 に示す。紫外光を照射することで、吸収極大波長 λ_{\max} が 350 nm 以下の $\pi-\pi^*$ 吸収は吸光度が減少し、吸収極大波長 λ_{\max} が 400 nm 以上の $n-\pi^*$ 吸収は吸光度が増大した。続いて可視光を照射したところ、 $\pi-\pi^*$ 吸収に帰属される吸光度の増大および $n-\pi^*$ 吸収に帰属される吸光度の減少を観測した。すなわち、4.3.1 で合成したフェニルアゾピリジンはどちらも良好な光異性化反応に基づく吸収スペクトル変化を示すことを確認した。

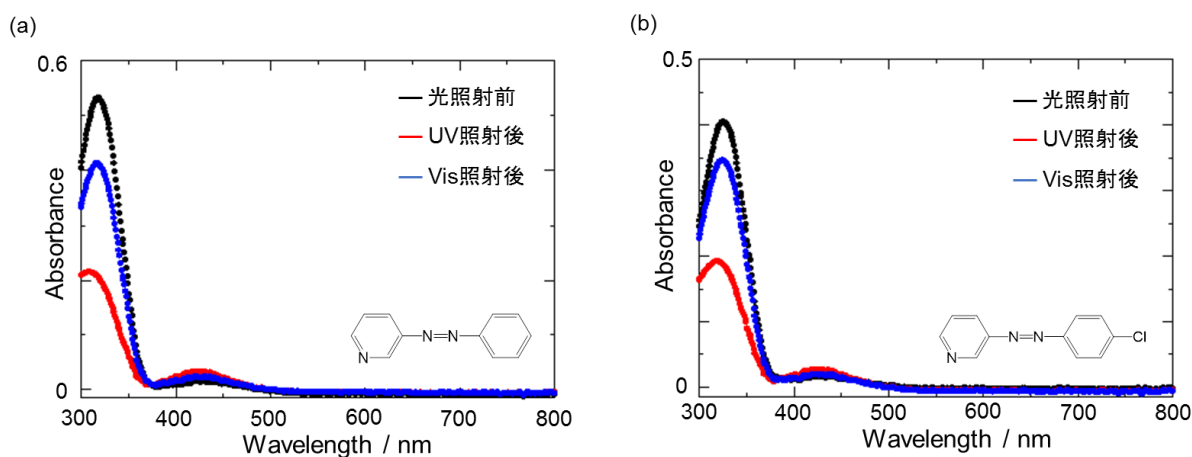


図 4.2 (a) 3-フェニルアゾピリジンおよび(b) 3-(4-クロロフェニル)アゾピリジンの光異性化反応に伴う吸収スペクトル変化

4.3.3 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の作製

ナノ固相反応法によりビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶を作製する際、ビピリジン水溶液にアゾピリジンを共存することでフェニルアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の作製を試みた。図 4.3 に作製スキームを示す。初めにトリフェニルホスフィン (PPh_3) のアセトン溶液 ($200\ \mu\text{L}$) を激しく攪拌した 4,4'-ビピリジンとフェニルアゾピリジンの混合水溶液 ($10\ \text{mL}$) 中にマイクロシリンジを用いて一気に注入することで、 PPh_3 ナノ結晶分散液を作製した。次に、 CuBr のアセトニトリル溶液 ($200\ \mu\text{L}$) を PPh_3 ナノ結晶分散液にマイクロシリンジを用いて滴下し、静置することでアゾピリジン修飾-高分子金属錯体を得た。さらに、遠心分離により表面修飾に関与しなかったフェニルアゾピリジンを除去し、得られた沈殿物を水 ($10\ \text{mL}$) で再分散した。

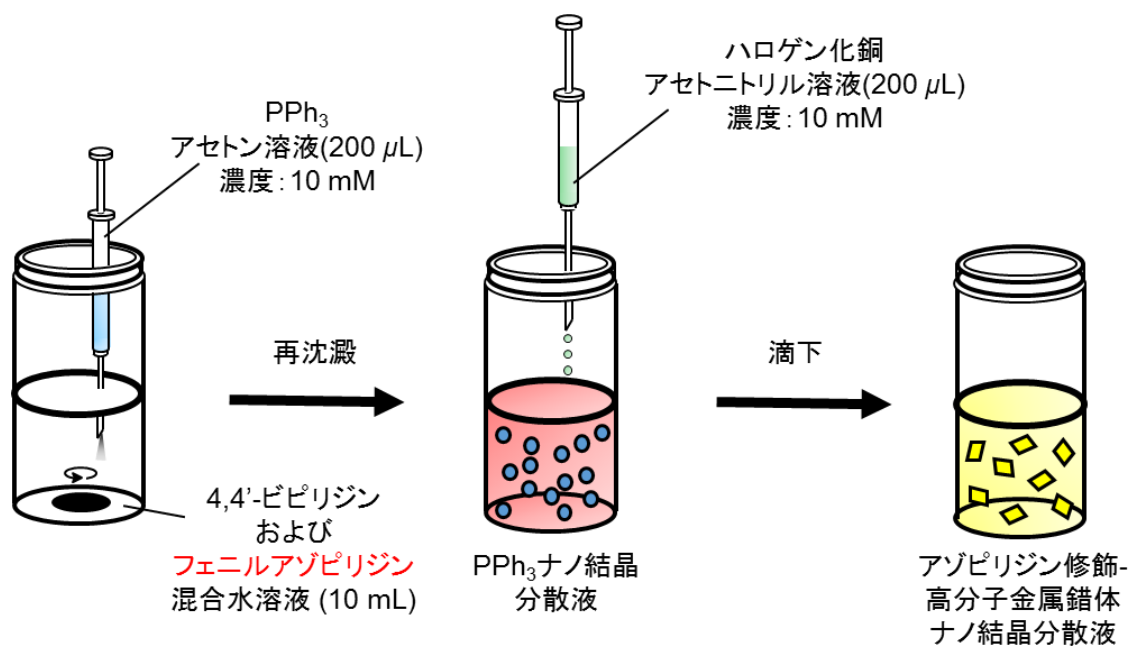


図 4.3 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の作製スキーム

4.3.4 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の構造評価

図 4.4 に 3-フェニルアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像を示す。ナノ結晶の外形は未修飾のビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶と同様に菱形粒子であったが、(010)面に大きな凹凸が観察された。3-(4-クロロフェニル)アゾピリジンによる表面修飾でも同様の凹凸が観察された。アゾピリン分子が錯体ナノ結晶表面と反応することで(010)面が影響を受けたことが示唆される。

次に、3-(4-クロロフェニル)アゾピリジンを用いることで、表面修飾されたアゾピリジンを EDS マッピングにより同定した。図 4.5 に作製した 3-(4-クロロフェニル)アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の TEM 像および EDS マッピング像を示す。EDS マッピング像よりナノ結晶上に塩素原子の存在が確認でき、フェニルアゾピリジンにより修飾されたことが支持された。

図 4.6 に 3-フェニルアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の粉末法 XRD パターンを示す。アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の XRD パターンは、表面修飾を行わなかったビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の XRD パターンと一致した。すなわち、結晶性の副生成物はナノ結晶内に共存していないことを意味している。

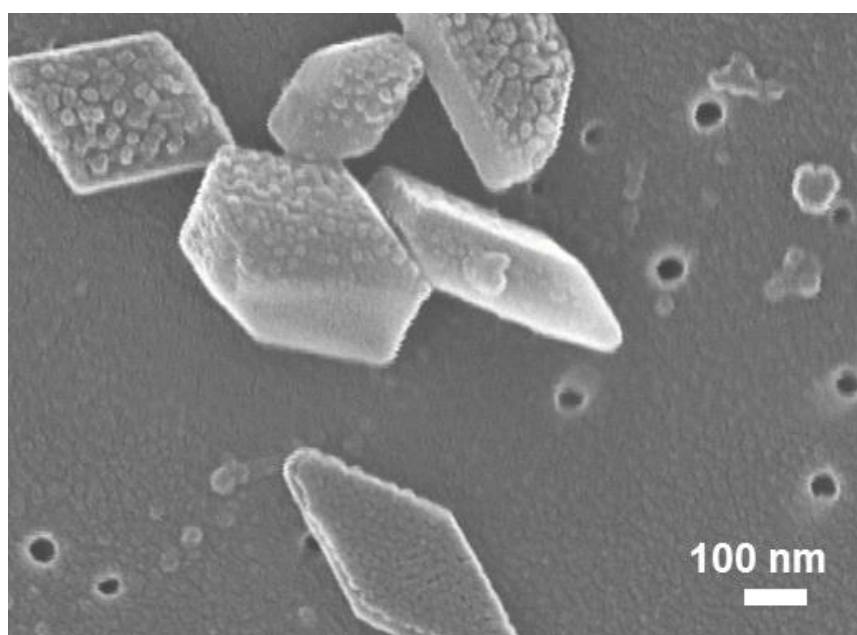


図 4.4 3-フェニルアゾピリジン修飾-
高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像

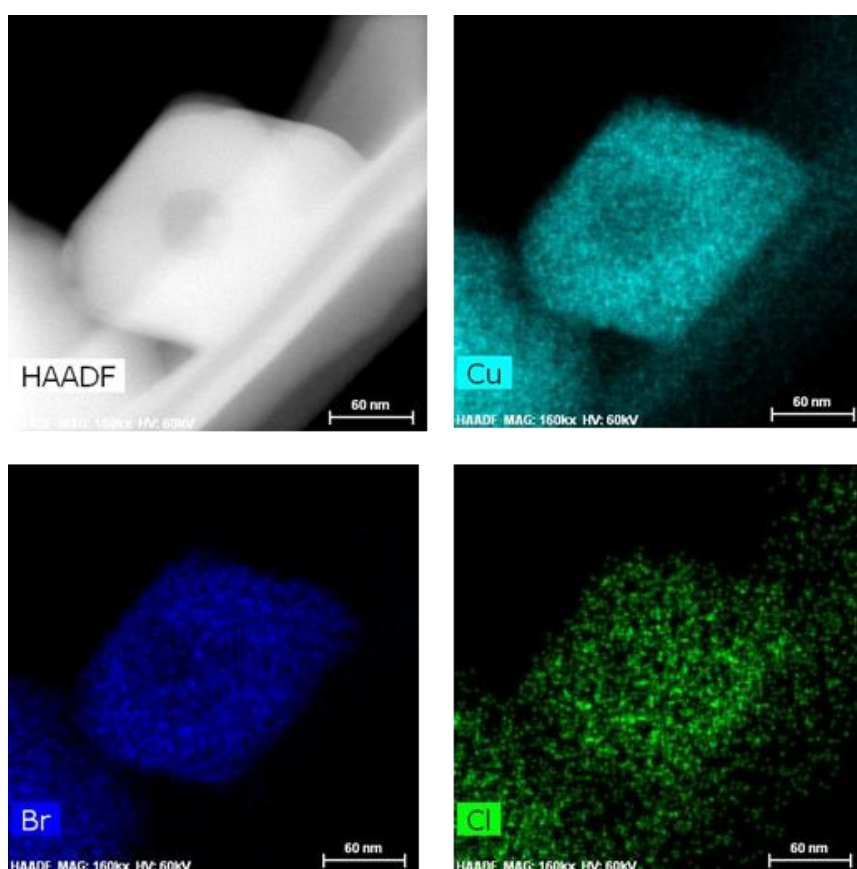


図 4.5 3-(4-クロロフェニル)アゾピリジン修飾-
高分子金属錯体ナノ結晶の TEM 像および EDS マッピング像

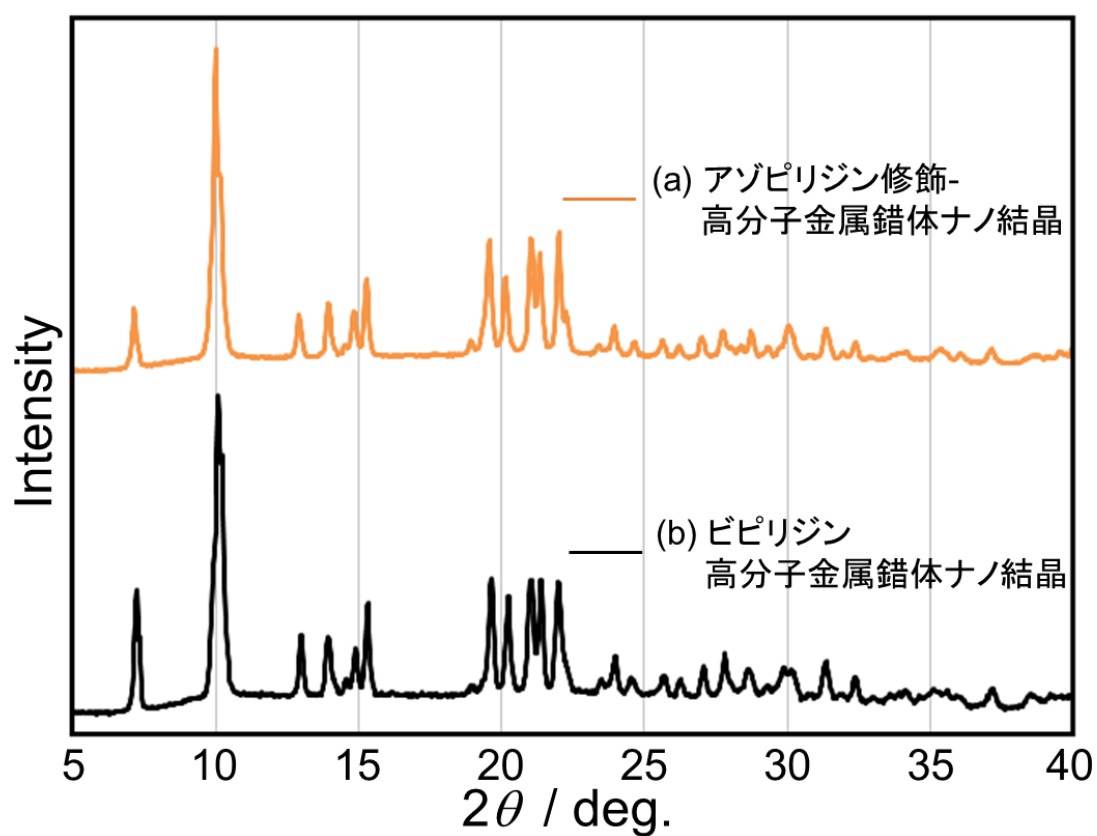


図 4.6 (a) 3-フェニルアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶
および(b)未修飾のビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の粉末法 XRD パターン

4.3.5 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶のサイズ制御

4.3.4 より、フェニルアゾピリジンはナノ結晶表面に修飾されていると考えられる。そこで、フェニルアゾピリジンの添加量を変化させることでアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶のサイズ制御を試みた。

ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の作製条件についてトリフェニルホスフィン (PPh_3) : 4,4'-ビピリジン : 臭化銅 = 2 mmol : 4 mmol : 2 mmol を固定し、3-フェニルアゾピリジンの添加量を 2 mmol から 10 mmol まで 2 mmol ずつ変化させてアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の作製を行った。図 4.7, 表 4.3 に得られたアゾピリジン修飾-高分子金属錯体の SEM 像および DLS 測定の結果を示す。添加した 3-フェニルアゾピリジンの量が多くなるほど、得られるアゾピリジン-高分子金属錯体ナノ結晶のサイズが小さくなった。また、DLS 測定でも添加量に伴う平均粒径の変化を確認した。以上の結果は、3-フェニルアゾピリジンがナノ固相反応法において高分子金属錯体の生長停止剤として機能していることを支持する。

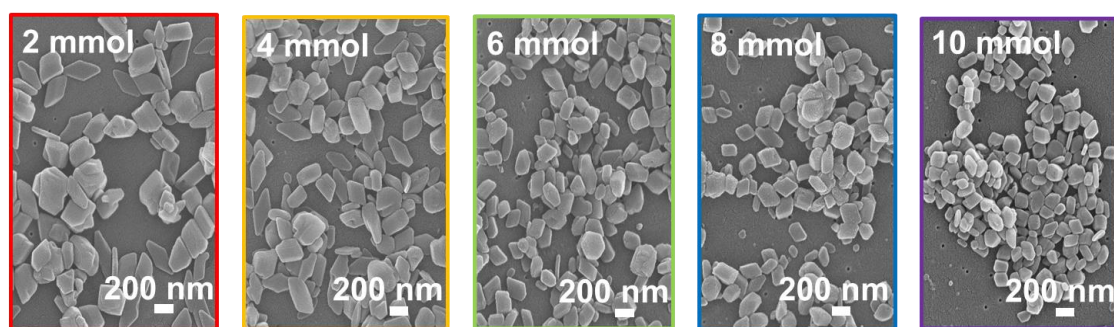


図 4.7 3-フェニルアゾピリジン量 (mol) を変化して得られたアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像

表 4.3 3-フェニルアゾピリジン量 (mol) を変化して得られたアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の平均粒径 (DLS 測定)

アゾピリジンの量	ナノ結晶サイズ
2 mmol	260 nm
4 mmol	240 nm
6 mmol	220 nm
8 mmol	200 nm
10 mmol	190 nm

4.3.6 アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性評価

得られたアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶に光照射することで、ナノ結晶表面に修飾された 3-フェニルアゾピリジンの光異性化反応を行った。

図 4.8 に 3-フェニルアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトルを示す。光照射前のアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶は発光極大波長が $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ であり、表面修飾していないビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の発光極大波長と一致した。すなわち、3-フェニルアゾピリジンのナノ結晶表面への結合は発光波長に直接影響を及ぼさないことがわかった。

続いて、ナノ結晶分散液に紫外光を照射したところ、発光強度が増大した。さらに可視光を照射したところ発光強度が減少した。3-(4-クロロフェニル)アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶においても同様の挙動を示した。4.3.2 より 3-フェニルアゾピリジンの吸収極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ では、光異性化反応に伴い吸光度が変化する(図 4.2)。アゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶は $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ で励起しているため、紫外光照射時にはナノ結晶表面に修飾された 3-フェニルアゾピリジンが *cis* 体化すると、*trans* 体に比べてナノ結晶に対する実効的励起光強度が増大するためであると考えられる。さらに、紫外光照射に続く可視光照射では *cis* 体から *trans* 体に戻る異性化反応が進行するため、3-フェニルアゾピリジン吸収強度が増大しナノ結晶に対する実効的励起光強度が減少するため発光強度が減少したと考えられる。また、光照射前の発光強度と可視光照射後の発光強度が一致しないのは、3-フェニルアゾピリジンの光異性化反応が 100%進行せず、*cis* 体として存在している分子があるためと考えられる¹⁾。Y. Einaga らは磁性ナノ粒子表面にアゾ系フォトクロミック分子を修飾し、光照射によりその物性の可逆的变化を見出している³⁻⁵⁾。ナノ結晶に修飾されたフォトクロミック分子の光異性化反応は、固体表面においてフォトクロミック分子近傍の自由体積が存在するため進行すると考えられている⁵⁾。

以上より、フォトクロミズムを示すフェニルアゾピリジンで表面修飾することで、高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性に光応答性を付与できることを見出した。

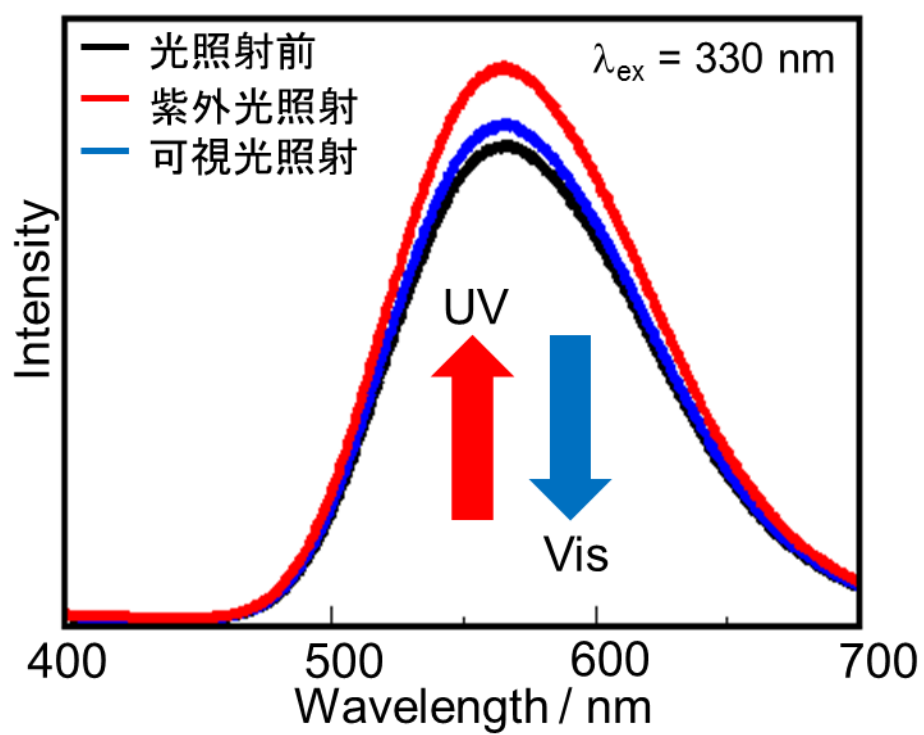


図 4.8 3-フェニルアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の光応答性

4.4 ピリジニウム化による表面修飾

4.3 では、フェニルアゾピリジンを予め加えた系でナノ固相反応法を行うことで、高分子金属錯体ナノ結晶のサイズ制御とフェニルアゾピリジンによる表面修飾を同時に達成した。しかし、この手法による表面修飾は非常に限定的である。被覆率の制御が非常に困難であるだけばかりか、結晶内に表面修飾剤が取り込まれてしまい、結晶欠陥が発現する可能性もある。以上から、より汎用性のある表面修飾を達成するには、高分子金属錯体ナノ結晶を作製した後に表面修飾することが重要である。

2 章よりビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の表面には、高分子末端として 4,4'-ビピリジンが露出していることが分かっている。そこで、この 4,4'-ビピリジンを有機合成的に分子変換することで表面を機能化できると着想した。

4.4.1 ビオロゲン

4,4'-ビピリジンの窒素をハロゲン化アルキルで四級化したビピリジニウム塩は一般的にビオロゲンと呼ばれている。図 4.9 に示すように、ビオロゲンは一電子還元により青紫色のラジカルカチオンとなり、さらに還元を受け黄色のキノノイド構造となる⁶⁻⁸⁾。また、着色種の保存、消去が可能であるため酸化還元反応を利用したエレクトクロミズムによる表示素子としての応用研究もなされている⁹⁾。

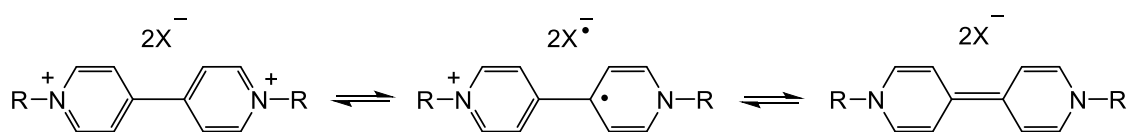


図 4.9 ビオロゲンの酸化還元反応

4.4.2 ヨードメタンと高分子金属錯体ナノ結晶の反応

4,4'-ビピリジンのピリジニウム化は、ハロゲン化アルキルとの反応で達成される^{10, 11)}。そこで、高分子金属錯体ナノ結晶表面に露出した 4,4'-ビピリジンもハロゲン化アルキルと反応できると考えた。さらに、ハロゲン化アルキルを有する機能性分子を用いることで、高分子金属錯体ナノ結晶の更なる機能化が期待できる。また、本研究で用いる高分子金属錯体ナノ結晶は耐溶媒性が非常に高いので、有機溶媒中において構造を保ちながら表面だけ反応することが可能であると考えた。

ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の作製スキームを図 4.10 に示す。2 章で作製したビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶を濾過して得た粉末 (20 mg, 0.02 mmol) をクロロホルム (1 mL) に超音波発生装置で再分散し、その分散液にヨードメタン (3 μ L, 0.03 mmol) を加え、室温で 1 日攪拌した。得られた分散液を濾過し、アセトニトリルとアセトンで洗浄し、残渣をメタノール (10 mL) に再分散させることで、表面がピリジニウム化された高分子金属錯体ナノ結晶の分散液を得た。

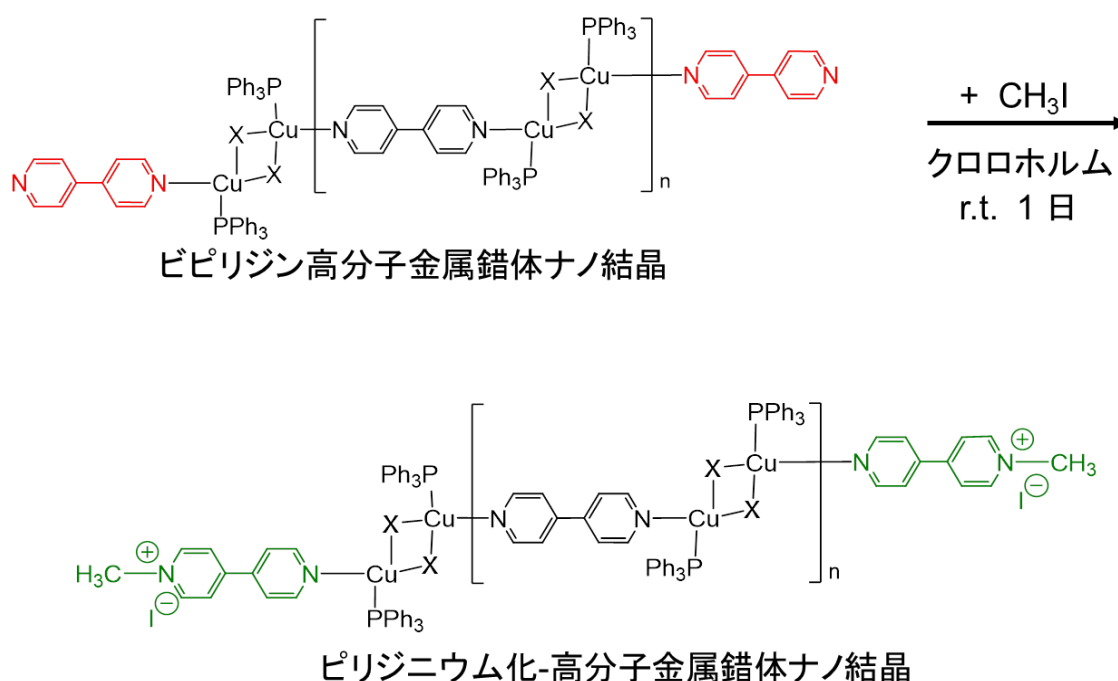


図 4.10 ビピリジン高分子金属錯体の四級化反応

4.4.3 ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の生成と反応追跡

ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶とヨードメタンとの反応中における発光スペクトルおよびその極大発光波長の経時変化を図 4.11, 図 4.12 に示す。ヨードメタンの添加前は発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ から 2 時間で 555 nm まで 10 nm 程短波長シフトした。その後, 24 時間後には発光極大波長がさらに 530 nm までシフトし, さらに攪拌を続けても発光極大波長に変化はなかったことから, 反応は約 1 日で完了することがわかった。

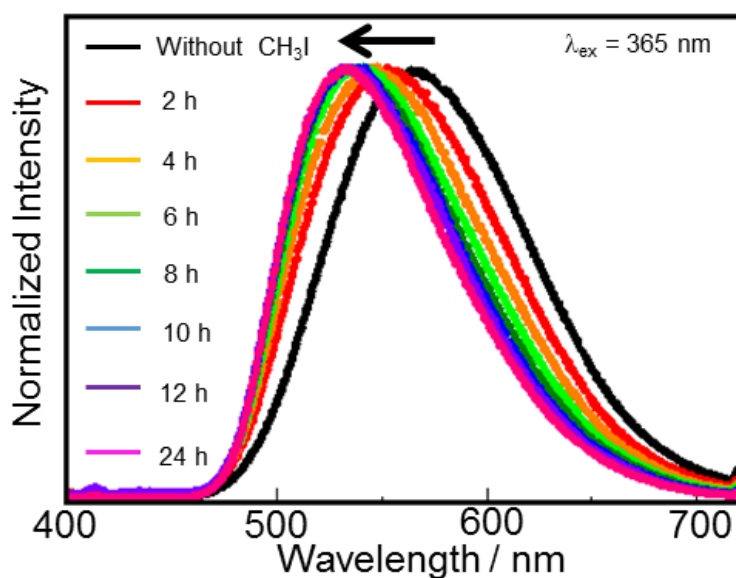


図 4.11 ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶とヨードメタンとの反応中における発光スペクトルの経時変化

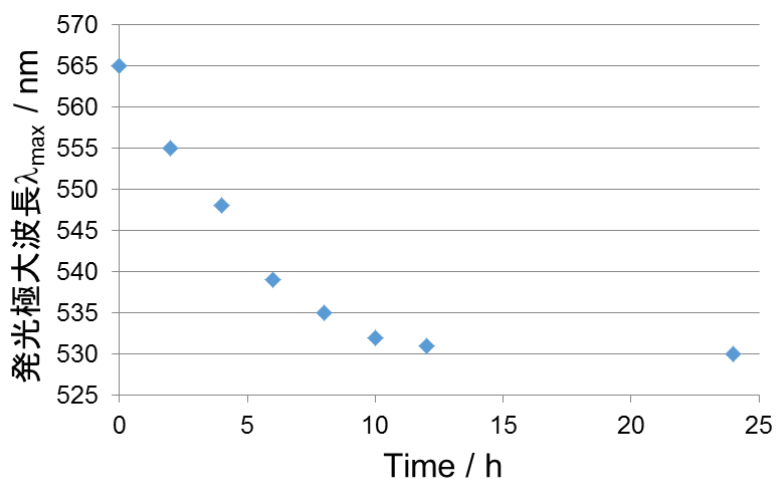


図 4.12 ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶とヨードメタンとの反応中における発光極大波長の経時変化

4.4.4 ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の構造解析

ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像を図 4.13 に示す。ナノ結晶は 200 nm 程度であり，反応前後で結晶サイズに変化がないことがわかった。また，粉末法 XRD パターンが反応前と一致したことから，結晶構造は維持していることがわかった（図 4.14）。

ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の TEM 像および EDS マッピング像を図 4.15 に示す。高分子金属錯体由来の銅のピーク（赤色）およびヨードメタン由来のヨウ素のピーク（緑色）がナノ結晶表面上に観察された。すなわち，ビピリジン高分子金属錯体がヨードメタンと反応したことを支持している。

以上の結果より，ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶はその形状・および結晶構造を維持しながらナノ結晶表面でのみヨードメタンと反応したといえる。

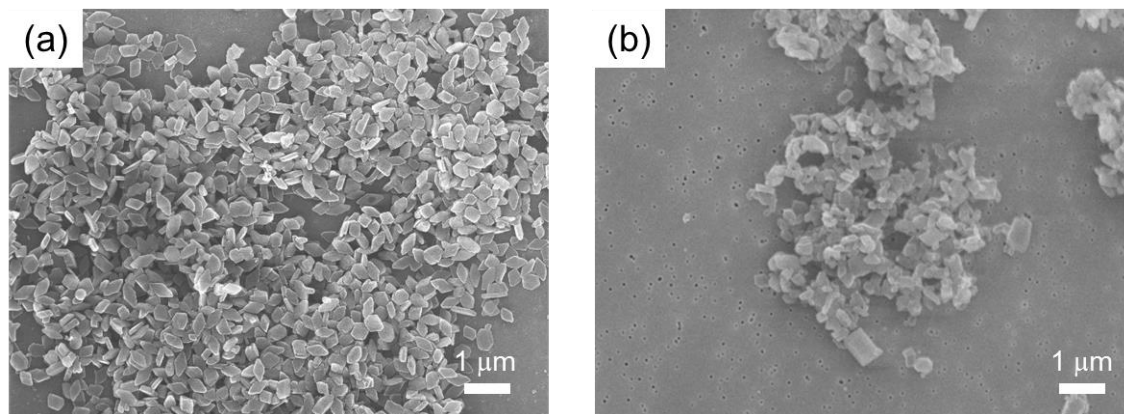


図 4.13 ヨードメタンとの(a)反応前および(b)反応後の
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の SEM 像

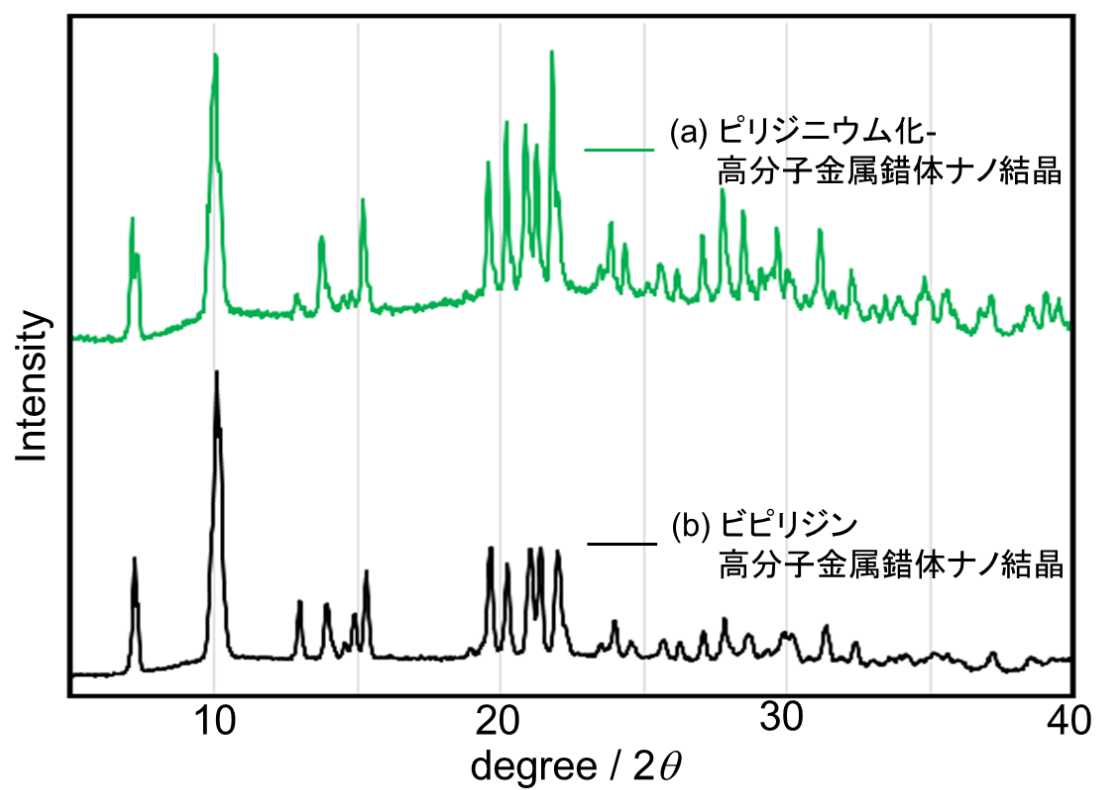


図 4.14 (a)ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶および
(b)ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の粉末法 XRD パターン

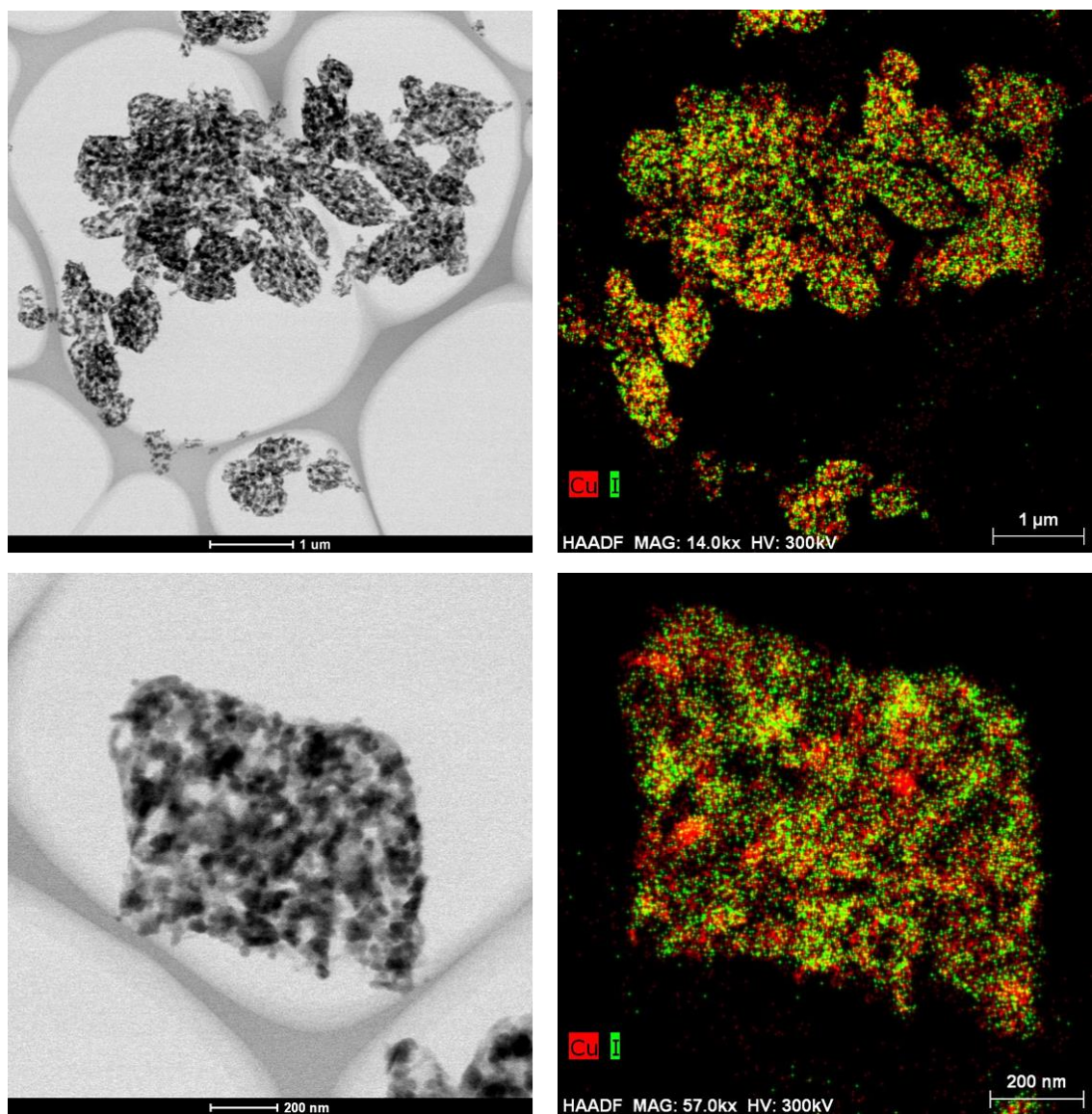


図 4.15 ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の
TEM 像および EDS マッピング像

4.4.5 ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性評価

ヨードメタンとの反応によるビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の蛍光スペクトル変化を図 4.16 に示す。反応前は波長 $\lambda_{\text{em}} = 565 \text{ nm}$ に発光ピークを示す高分子金属錯体ナノ結晶はヨードメタンと反応することで波長 $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$ のピークへと発光ピークが短波長シフトし、発光色は黄色から緑色に変化した。他のビピリジン誘導体高分子金属錯体ナノ結晶についても同様にヨードメタンを反応させたところ、ビピリジルベンゼン (pyb), ビピリジルエチレン (pye), ビピリジルアセチレン (pya) を有する高分子金属錯体ナノ結晶において、反応後に発光波長の短波長シフトを観測した。また、図 4.17 に励起スペクトルを示す。反応前は 300 nm から 500 nm にブロードなスペクトルが得られたが、反応後は 470 nm 付近の強度が著しく増大した。

また、発光量子収率は反応前が 15%であったのに対し、反応後は 40%まで上昇した。4,4'-ビピリジンが露出する結晶表面(010)面は反応活性面であり、窒素末端が露出している状態では、周囲の環境に存在する分子やイオンが吸着しやすいため、その発光は吸着分子によってクエンチされていると考えられる。ヨードメタンを反応させると、表面はメチル基で保護されるため分子やイオンが吸着しにくくなり、結果的に反応活性面である(010)面が保護され発光量子収率が向上したと考えられる。また、四級化により結合したメチル基が高分子金属錯体の分子振動を抑制している可能性も考えられる。

一方で、ビピリジン高分子金属錯体のバルク結晶においてヨードメタンとの反応によるピリジニウム化反応を検討した。バルク結晶は文献¹²⁾を参考に合成し、得られた 100 μm 程度の結晶 (図 4.18) を用いて、ヨードメタンによるピリジニウム化をナノ結晶と同様に行った。図 4.19 に得られたピリジニウム化-高分子金属錯体バルク結晶の発光スペクトルを示す。表面修飾したナノ結晶の発光スペクトルの発光極大波長が 330 nm (3.76 eV) であるのに対し、バルク結晶では 340 nm (3.65 eV) であった。この差は、比表面積の違いが、ヨードメタンとの反応収率に影響したことを示している。

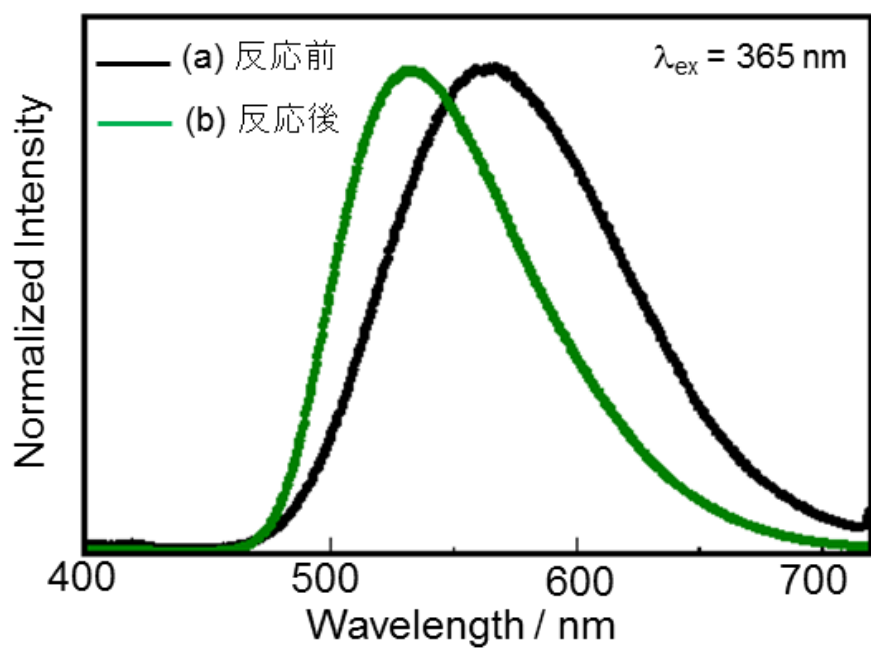


図 4.16 ヨードメタンとの(a)反応前および(b)反応後の
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトル

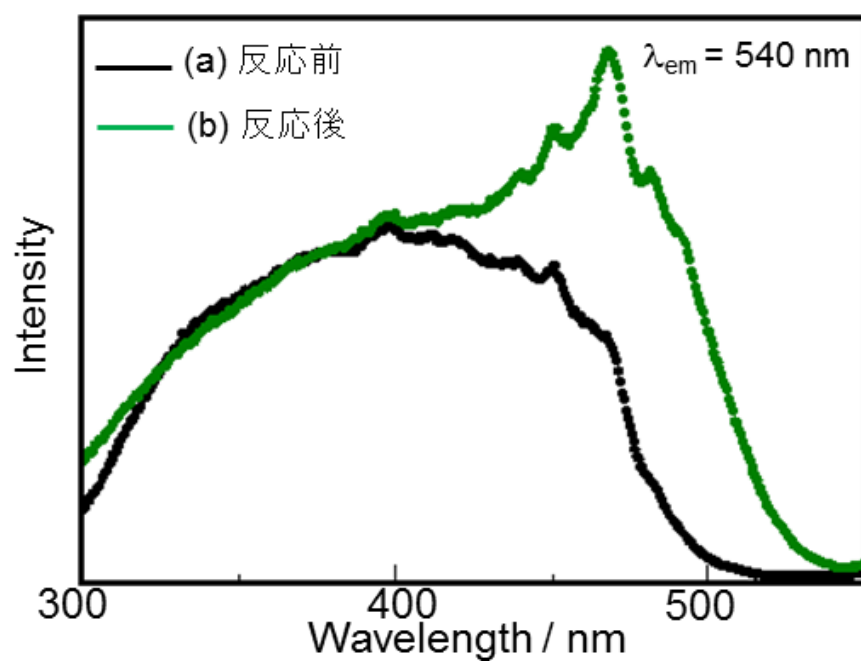


図 4.17 ヨードメタンとの(a)反応前および(b)反応後の
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の励起スペクトル

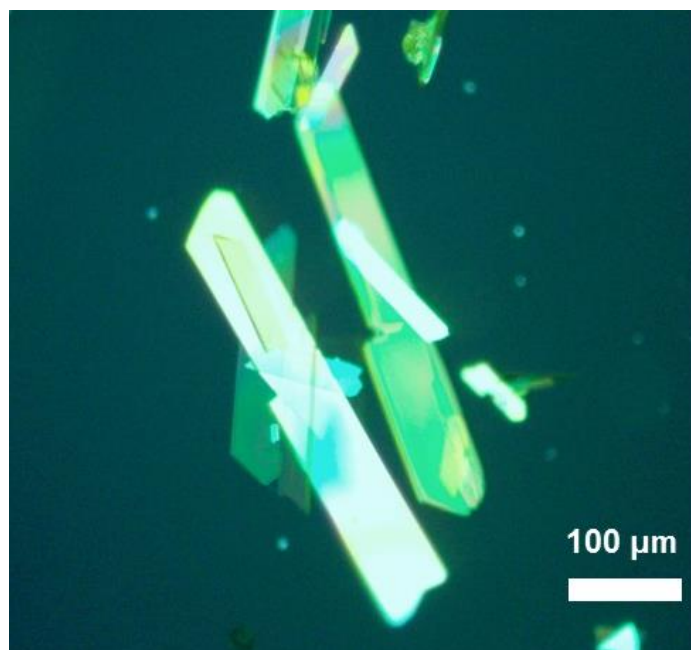


図 4.18 ヨードメタンとの反応に用いた
ビピリジン高分子金属錯体バルク結晶の光学顕微鏡像

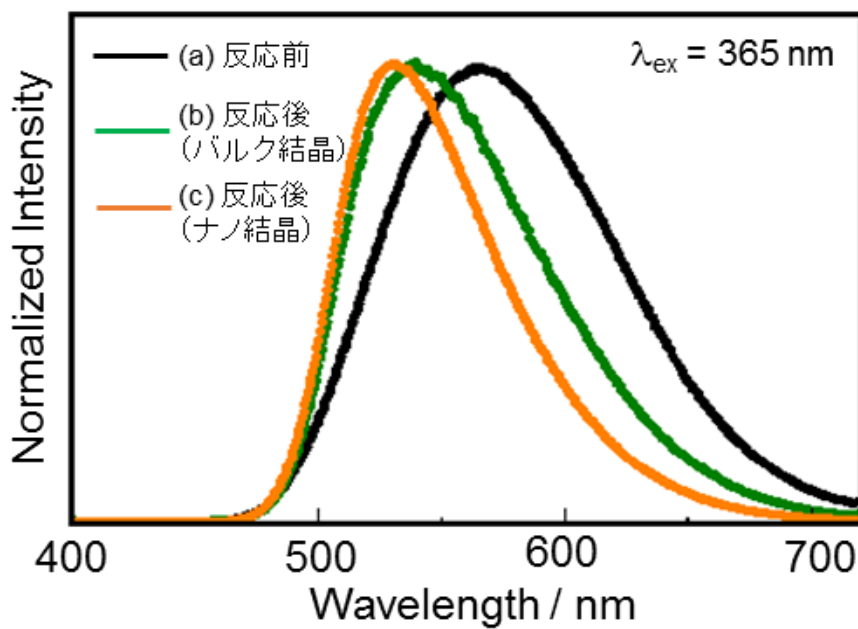


図 4.19 ヨードメタンとの(a)反応前のビピリジン高分子金属錯体,
(b)反応後のビピリジン高分子金属錯体バルク結晶および
(c)反応後のビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトル

4.4.6 ヨウ化アルキルと高分子金属錯体ナノ結晶の反応

4.4.5 において、高分子金属錯体ナノ結晶はヨードメタンと反応することで発光スペクトルが短波長シフトすることがわかった。4.4.6 では、ヨウ化アルキルの炭素数を変えたヨードエタン (C2), ヨードブタン (C4), ヨードオクタン (C8) およびヨードドデカン (C12) を用いて高分子金属錯体ナノ結晶との反応を検討し、光学特性に及ぼす影響を検討した。ヨウ化アルキルを高分子金属錯体ナノ結晶とそれぞれ 1 日反応させた後の蛍光スペクトルを図 4.20 に示す。ヨウ化アルキルの炭素数が減少するにつれて、高分子金属錯体ナノ結晶の発光極大波長は短波長シフトした。さらに、励起スペクトルにおいて 465 nm のピークも炭素数が少ないほど相対的に強度が高くなっていることが分かった (図 4.21)。また、炭素数が少ないほど発光量子収率も増大した (表 4.4)。また、いずれのヨウ化アルキルを反応させても、粉末法 XRD パターンに変化はなかった (図 4.22)。以上の結果の主な原因は、ヨウ化アルキルのアルキル鎖が長くなるほど、ハロゲン化アルキル同士の立体反発が大きくなるため、高分子金属錯体ナノ結晶表面と反応しにくくなったためであると考えられる。

以上より、ヨウ化アルキルのアルキル鎖長を調整することで発光波長及び、発光量子収率が制御できることを見出した。

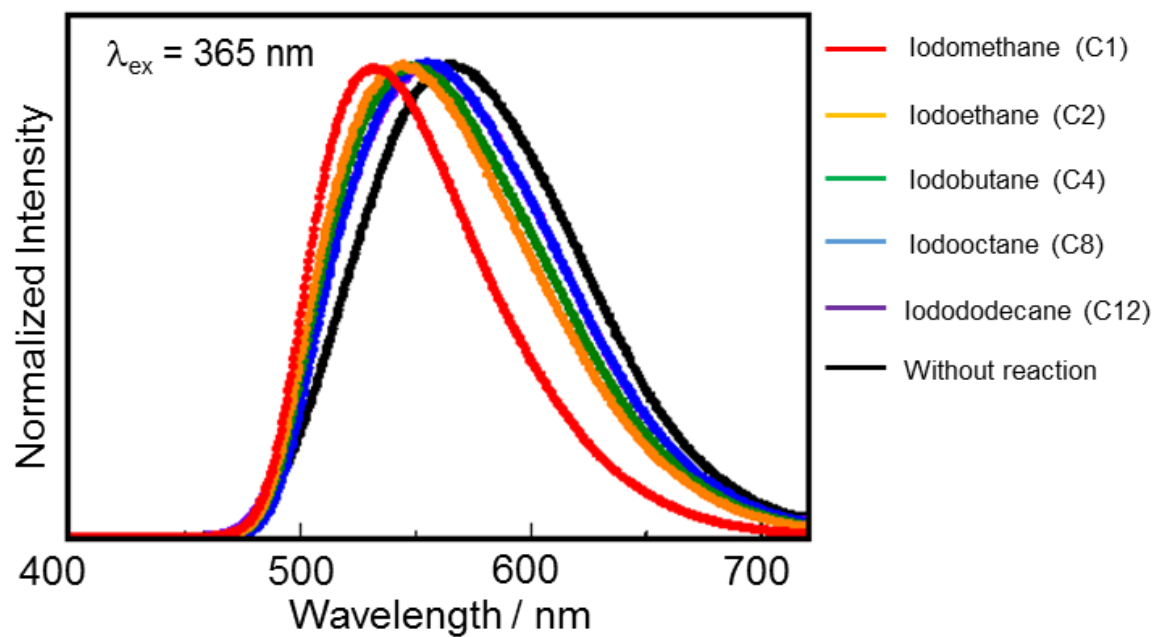


図 4.20 アルキル鎖長が異なるヨウ化アルキルでピリジニウム化された
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトル

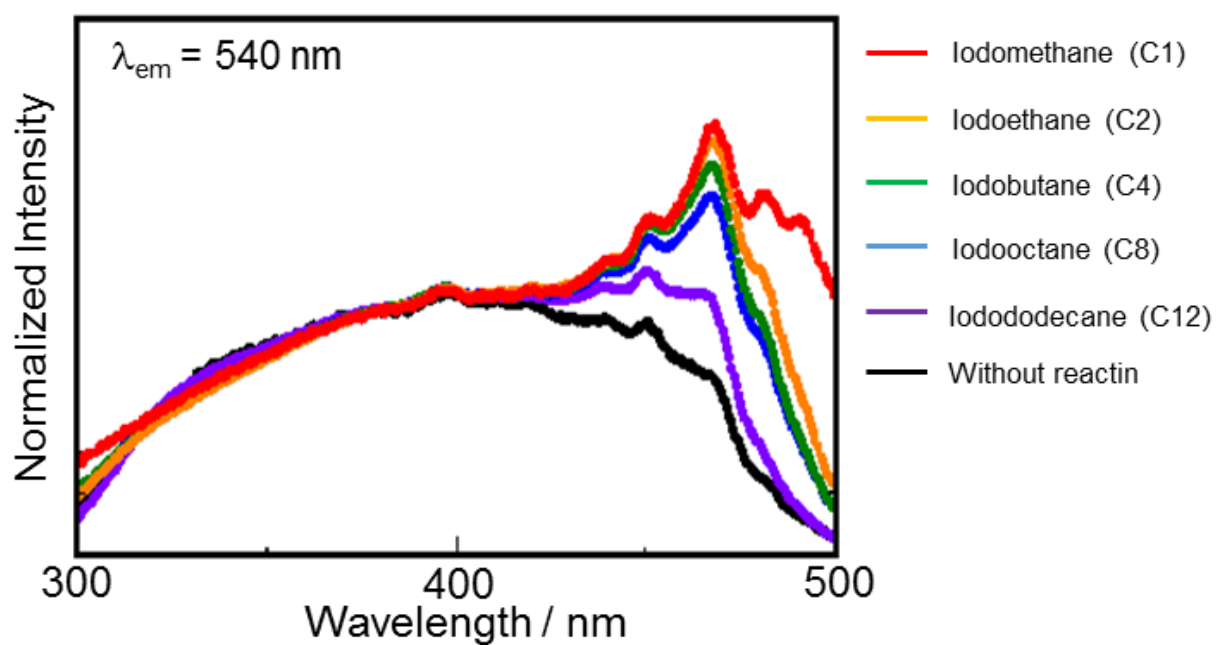


図 4.21 アルキル鎖長が異なるヨウ化アルキルでピリジニウム化された
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の励起スペクトル

表 4.4 メアルキル鎖長が異なるヨウ化アルキルでピリジニウム化された
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の発光量子収率

ヨウ化アルキル	発光量子収率
Iodomethane (C1)	40 %
Iodoethane (C2)	24 %
Iodobutane (C4)	18 %
Iodooctane (C8)	15 %
Iodododecane (C12)	15 %
Without reaction	15 %

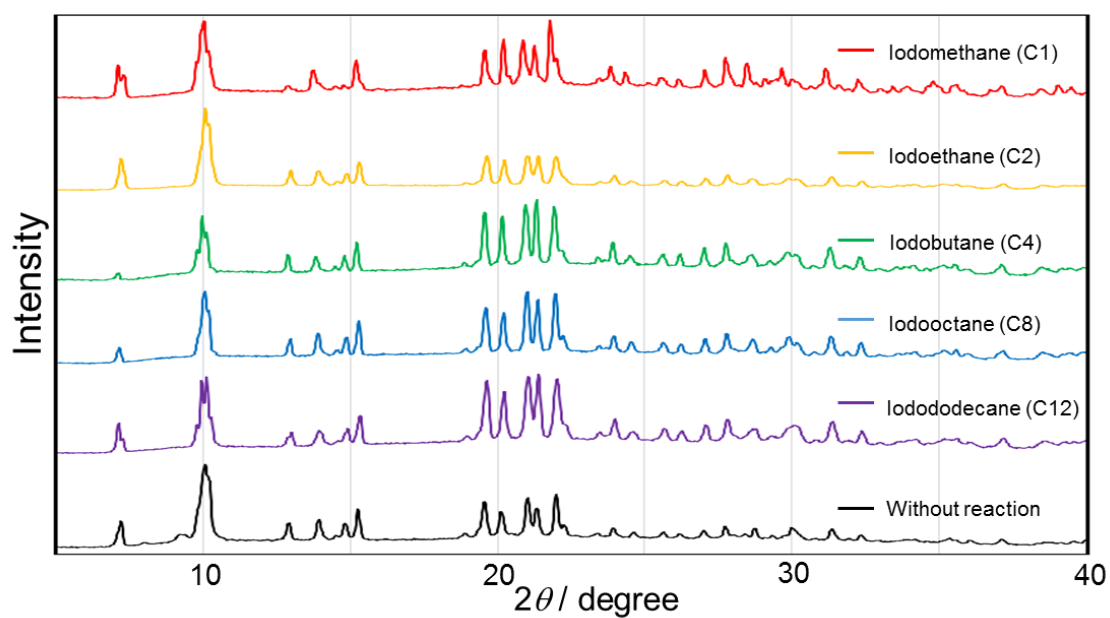


図 4.22 アルキル鎖長が異なるヨウ化アルキルでピリジニウム化された
ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の粉末法 XRD パターン

4.4.7 ヨウ化アルキル部位を有するフォトクロミック分子による高分子金属錯体ナノ結晶の機能化

4.4.6 では、ヨードメタンだけでなくアルキル鎖長の異なるヨウ化アルキルでビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶表面をピリジニウム化できることを見出した。4.4.7 では、フォトクロミック分子としてアゾベンゼンを有するヨウ化アルキルとの反応を検討することでビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶表面の機能化を検討した。

(i) ヨードブチルアゾベンゼンの合成

はじめにブロモブチルアゾベンゼンを合成した後、Finkelstein 反応¹³⁾によりブロモ基をヨード基に置換することでヨードブチルアゾベンゼンを得た。図 4.23 に合成スキームを示す。

ブロモブチルアゾベンゼンは文献¹⁴⁾を参考に合成した。4-ヒドロキシアゾベンゼン (1.98 g, 10.0 mmol), 1,4-ジブロモブタン (10.8 g, 50.0 mmol) および炭酸カリウム (1g, 7.50 mmol) をアセトン (20 mL) に溶かし溶液とし、リフラックスしながら 24 時間攪拌した。得られた反応溶液を濾過し、ろ液を減圧下で溶媒留去した。続いて、ヘキサンを加えて析出した褐色固体を濾過により除去し、得られたろ液を減圧留去したところ橙色固体が析出した。この橙色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル=50:1) で精製した。収率は 79% (2.50 g, 7.9 mmol) で得られた。表 4.5 にブロモブチルアゾベンゼンの ¹H NMR スペクトルデータを示す。

続いて、得られたブロモブチルアゾベンゼンのハロゲン置換を行った。ブロモブチルアゾベンゼン (330 mg, 1 mmol) を 15 wt% のヨウ化ナトリウムのアセトン溶液 (4 mL) に溶かし溶液とし、リフラックスしながら 2 時間攪拌した。反応溶液を減圧留去した後にヘキサンを加えて濾過し、ろ液を再び減圧留去することで、橙色固体としてヨードブチルアゾベンゼンが収率 80% (304 mg, 0.8 mmol) で得られた。表 4.6 にヨードブチルアゾベンゼンの ¹H NMR スペクトルデータを示す。

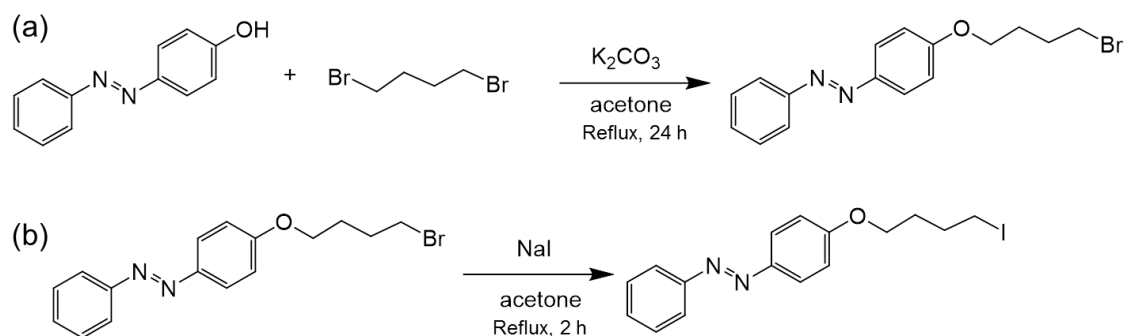


図 4.23 (a) ブロモブチルアゾベンゼンおよび
(b) ヨードブチルアゾベンゼンの合成スキーム

表 4.5 ブロモブチルアゾベンゼンの ^1H NMR スペクトルデータ

^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3)

δ	1.98-2.13 (m, 4H, アルキル鎖の CH_2CH_2)
	3.51 (t, 2H, Br-CH_2)
	4.09 (t, 2H, O-CH_2)
	7.00 (m, 2H, Ph-H)
	7.46 (m, 1H, Ph-H)
	7.50 (m, 2H, Ph-H)
	7.87-7.93 (m, 4H, Ph-H)

表 4.6 ヨードブチルアゾベンゼンの ^1H NMR スペクトルデータ

^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3)

δ	1.94-2.09 (m, 4H, アルキル鎖の CH_2CH_2)
	3.29 (t, 2H, I-CH_2)
	4.08 (t, 2H, O-CH_2)
	7.00 (m, 2H, Ph-H)
	7.45 (m, 1H, Ph-H)
	7.50 (m, 2H, Ph-H)
	7.86-7.93 (m, 4H, Ph-H)

(ii) ヨードブチルアゾベンゼンの光応答性

ヨードブチルアゾベンゼンの光照射による UV-vis 吸収スペクトル変化を図 4.24 に示す。紫外光を照射することで、吸収極大波長 λ_{max} が 350 nm 以下の π - π^* 吸収は吸光度が減少した。続いて可視光を照射したところ、この π - π^* 吸収に帰属される吸光度の増大を観測した。すなわち、合成したヨードブチルアゾベンゼンは良好な光異性化反応に基づく吸収スペクトル変化を示すことがわかった。

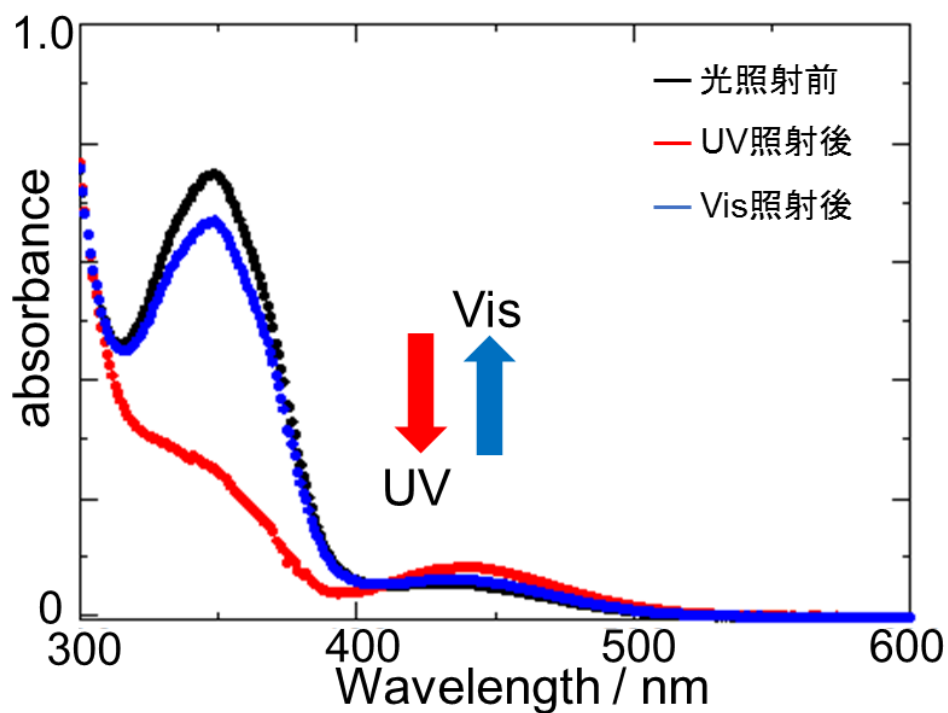


図 4.24 ヨードブチルアゾベンゼンの光異性化反応に伴う吸収スペクトル変化

(iii) ヨードブチルアゾベンゼンとビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の反応

合成したヨードブチルアゾベンゼンとビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の反応は 4.4.2 でのヨードメタンによる反応と同様に行った。反応後に得られたピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトルは反応前に比べて短波長シフトしており、反応が進行したことが示唆された。さらに、ピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶をメタノール中に再分散させ、光照射することでナノ結晶表面に存在するアゾベンゼンの光異性化反応を検討した (図 4.25)。まず紫外光を照射したところ発光強度が減少し、続いて可視光を照射すると、再び発光強度の増大を観測した。すなわち、4.3.6 におけるアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の場合と同様に、ナノ結晶表面でフォトクロミック分子が光異性化することで、ナノ結晶に対する実効的励起光強度が変化しピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶においても発光強度が変化したと考えられる。

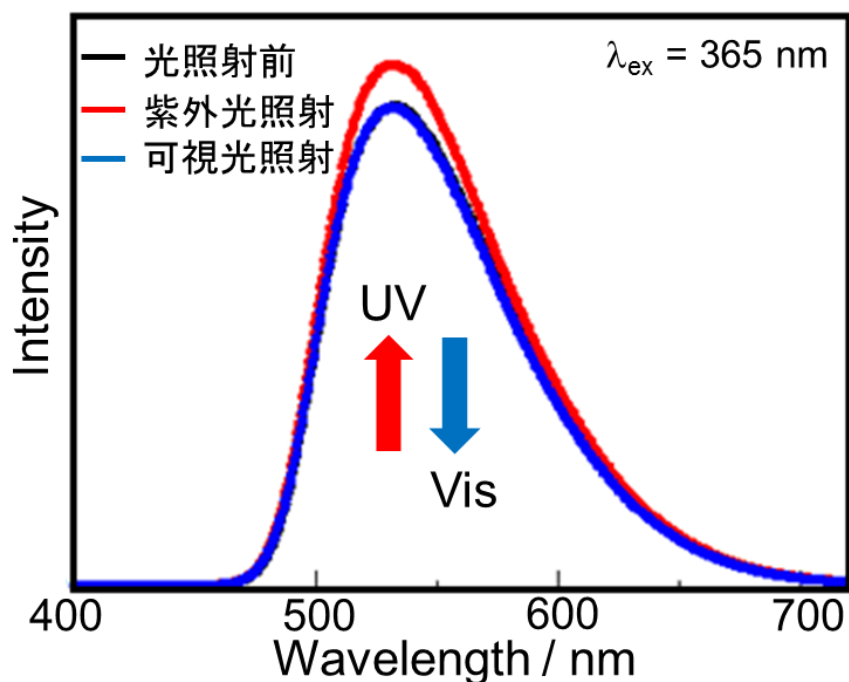


図 4.25 アゾベンゼンを有するピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶における光照射に伴う発光スペクトル変化

4.5 まとめ

ビピリジン高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-bpy})]_n$ (bpy = 4,4'-bipyridine) ナノ結晶について、2 種類の手法で表面修飾を行った。

高分子金属錯体ナノ結晶を作製するナノ固相反応法の反応系中に、配位能力のあるフェニルアゾピリジンを予め加えることで、高分子金属錯体ナノ結晶表面がフェニルアゾピリジンで表面修飾されたアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶の作製に成功した。さらに、得られたアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶はアゾピリジンの光異性化に応じて発光強度が変化した。

ビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶はヨウ化アルキルと反応させることで、ナノ結晶の構造を維持しながらナノ結晶表面に露出した 4,4'-ビピリジンを四級化できることがわかった。また、得られたピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶の発光スペクトルは反応前に比べて短波長シフトし、発光量子収率が増大することを見出した。

さらに、フォトクロミック分子を有するヨウ化アルキルによる反応も可能であり、得られたビピリジニウム化-高分子金属錯体ナノ結晶はフォトクロミック分子の光異性化に応じて発光強度が変化した。

以上より、高分子金属錯体ナノ結晶は、表面修飾により発光波長および発光強度を変化させることができる材料としての可能性を見出した (図 4.25)。

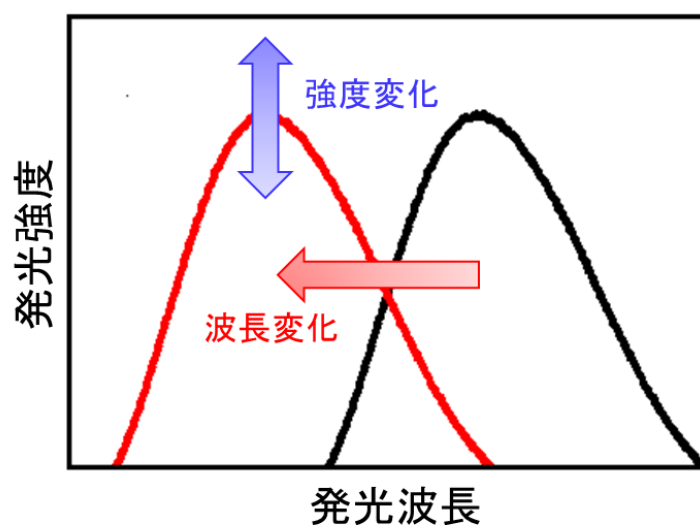


図 4.26 表面修飾が高分子金属錯体ナノ結晶に与えた効果の概念図

4.6 参考文献

- 1) S. Yamada, S. Nagata and C. Kinugawa, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78**, 461 (2005).
- 2) N. R. Ayyangar, S. N. Naik and K. V. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 7253 (1989).
- 3) R. Mikami, M. Taguchi, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato and Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6135 (2004).
- 4) M. Suda, M. Nakagawa, T. Iyoda and Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5538 (2007).
- 5) M. Suda, N. Kameyama, M. Suzuki, N. Kawamura and Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 160 (2008).
- 6) E. M. Kosower and J. L. Cotler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5524 (1964).
- 7) T. W. Ebbesen and G. Ferraudl, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3717 (1983).
- 8) D. R. Prasad and M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5660 (1984).
- 9) H. Kamogawa, K. Kikusima and M. Nanasawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 393 (1989).
- 10) K. Liu, C. Wang, Z. Li and X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4952 (2011).
- 11) S. Durben and T. Baumgartner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7948 (2011).
- 12) H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **44**, 9667 (2005).
- 13) H. Finkelstain, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **43**, 1528 (1910).
- 14) Y. Zhang, S. Pei, Y. Wang, Z. Cui, N. Li, Y. Zhu, H. Zhang and Z. Jiang, *Dyes and Pigments*, **99**, 1117 (2013).

第5章

総括

本研究を総括する。

本研究で対象とした発光性の高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ (L = ビピリジン誘導体, X = ハロゲン)は, 結晶中で一次元に高分子鎖が伸長するため, 結晶表面に高分子末端である配位不飽和な中心金属や配位子がダングリングボンドとして露出する。すなわち, そのナノ結晶表面の化学種を認識して表面修飾が可能であり, これまでの有機・高分子系のナノ結晶では達成できなかった表面効果による物性探索が可能になると考えた。本研究では, 高分子金属錯体をナノ結晶化し, 表面修飾が光学特性に及ぼす影響を解明することで, 高分子金属錯体による新たなナノ材料の開発を目指した。

第2章では, 銅-ハロゲン架橋ユニット $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2\}$ を有する難溶性金属錯体のナノ結晶化に有効な『ナノ固相反応法』を応用することで, 高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ (L = ビピリジン誘導体, X = Br, I)のナノ結晶化に成功した。ビピリジン誘導体に依存性して, ナノ結晶の形状が変化することを見出した。特に, ビピリジルベンゼン高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-pyb})]_n$ (pyb = ビピリジルベンゼン)ナノ結晶について構造解析したところ, 結晶構造がバルク結晶に比べてルーズになっており, また, 結晶中における配位子分子のコンフォメーションがバルク結晶とは異なることが示唆された。さらに, ナノ結晶における発光スペクトルが対応するバルク結晶に比べて長波長シフトした。結晶構造がルーズになったナノ結晶中では, 発光過程における錯体分子のコンフォメーション変化の度合いがバルク結晶中とは異なり, 構造緩和による π^* 軌道の安定化が光学特性変化の原因と推測した。

第3章では, 第2章で作製した高分子金属錯体ナノ結晶の中でも, ビピリジン高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ (L = 4,4'-ビピリジン)ナノ結晶についてプルシアンブルー (PB) ナノ粒子をプローブとして表面解析および表面修飾を行った。まず, 得られた錯体ナノ結晶の結晶方位を TEM 観察および電子線回折測定により決定し, ファセットとして最も発達した(010)面に高分子末端が露出していることが確認された。続いて, PB ナノ粒子を作用させるとビピリジン高分子金属錯体ナノ結晶の(010)面に選択的に化学吸着することがわかった。すなわち, 鉄イオンと配位可能なビピリジン配位子が高分子末端としてナノ結晶表面に露出しており, PB ナノ結晶をプローブとしてナノ結晶表面の化学構造の“可視化”に成功した。

第4章では、ビピリジン高分子金属錯体 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{PPh}_3)_2\}(\mu\text{-L})]_n$ ($\text{L} = 4,4'$ -ビピリジン)ナノ結晶について、ビピリジン配位子が表面に露出していることを考慮した二通りの表面修飾手法を検討した。

1) ナノ固相反応法における反応系中にフェニルアゾピリジンを予め加えておき、高分子金属錯体の成長停止剤として作用させることで、錯体ナノ結晶表面に露出したビピリジン配位子を置換した。得られたアゾピリジン修飾-高分子金属錯体ナノ結晶では、アゾピリジンの光異性化に伴い発光強度が変化した。すなわち、フォトクロミズムをトリガーとした光応答性の付与が可能であることを見出した。

2) ナノ結晶表面に露出したビピリジン配位子の四級化反応を行った。ビピリジン高分子金属錯体にヨウ化アルキルを反応させた結果、反応前後で高分子金属錯体ナノ結晶の結晶構造は変化せず、発光波長の短波長シフトおよび発光量子収率の増大を観測した。以上、表面修飾が高分子金属錯体ナノ結晶の光学特性へ及ぼす影響を明らかにした。

本研究では高分子金属錯体ナノ結晶での表面修飾をはじめて達成し、ナノ結晶化および表面修飾が光学特性に及ぼす影響を明らかにした。本研究の成果は、高分子金属錯体からなる新規ナノ結晶材料の創製や表面・界面を利用した物性制御に繋がると期待される。

謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり、多大なる御指導を賜りました及川英俊教授に厚く御礼を申し上げます。研究室生活においても、やさしく励まして頂き精神面でも支えて頂きました。公私ともに多くの御助言を頂きましたことに深く感謝いたします。自分にあまり自信のない私に「短所の克服より、長所をより伸ばせばよい」と仰って頂いたときから、ずっと心がけて今の自分があります。深く感謝しております。また、この3年間で経験した自身の至らなさの痛感、これから幾度となく対峙する挑戦への糧となることを確信しております。

中西八郎名誉・客員教授に厚く御礼を申し上げます。本研究を進める上で、豊富な知識と鋭い切り口でご指摘頂きましたことを深く感謝いたします。また、いつも朗らかで周囲の方々との調和を大事になされ、目指すべき人望の厚いリーダー像であると確信しております。

笠井均教授に厚く御礼申し上げます。ナノ材料だけでなく、人とのコミュニケーションの面白さを教えて頂きました。人との繋がりを積極的に持つように心がけたことが、本研究の遂行だけでなく、これからの進路にも繋がったと確信しております。博士後期課程へ強く進めて頂いたことで今の私があり、こんなにも貴重な3年間を経験させて頂いたことに大変感謝しております。

小野寺助教に厚く御礼申し上げます。本研究を進めるうえで、最も頻繁にディスカッションさせて頂きました。また、幅広い知識と深い考察をもって私の考えをいつも正しい方向に導いて頂きました。一方で、「化学」の師としてだけでなく「日本語・英語」の師としても辛抱強くご指導して頂きましたことを心より感謝申し上げます。

和田健彦教授ならびに岩本武明教授には副査を務めて頂き、本論文をまとめる上で非常に有益な御助言を賜りました。心より御礼申し上げます。また、試験委員を務めて頂いた、稲葉謙次教授ならびに岸本直樹准教授に心より御礼申し上げます。

飛田博実教授ならびに小室貴士助教に厚く御礼申し上げます。学部時代に無機化学研究室で金属錯体の基礎を学ばせて頂いたことは、本研究を進めるうえでも必然あったと確信しております。また、単結晶 X 線構造解析を行うにあたり、X 線回折装置の使用を快諾して頂いただけでなく、解析・解釈に御助言頂いたことにも大変感謝しております。本研究における重要なデータを得ることが出来ました。

石森和美前秘書，横山美由紀前秘書，川村麻奈前秘書ならびに大窪和子秘書に厚く御礼申し上げます。事務連絡等の面におきまして大変お世話になりました。研究室生活を滞りなく送らせて頂いたことに深く感謝いたします。

金属材料研究所 早坂祐一郎氏に厚く御礼申し上げます。透過電子顕微鏡（TEM）観察によりナノ結晶を評価して頂きました。本研究において肝となる知見を得ることが出来ました。心より御礼申し上げます。

上原洋一教授ならびに片野諭准教授に厚く御礼申し上げます。STM 発光の測定を通して，新たな視点からの考察や御助言頂きましたことに心より感謝を申し上げます。

山形大学 松井淳准教授ならびに産業技術総合研究所 石坂孝之研究員に厚く御礼申し上げます。たびたびお酒の席にも誘って頂き，研究についてディスカッションさせて頂いたり，興味深い研究を紹介して頂いたりと大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

及川研究室の学生の皆様ならびに笠井研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。研究に関する有意義な意見交換をして頂き，また，多くの行事を通して楽しく研究室生活を送ることが出来ました。深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり，ご支援，ご協力を頂きながら，ここにお名前を記すことが出来なかった多くの方々に心より感謝申し上げます。

最後に，私の浪人時代から博士前期課程まで生活面・経済面・精神面において支えて頂いた祖母に心から感謝いたします。また，ともに一喜一憂しながら温かく見守って頂いた広島に住む両親ならびにいつも心の支えになってくれた妹達に深い感謝の意を表して謝辞といたします。

2017 年 2 月
鈴木 龍樹